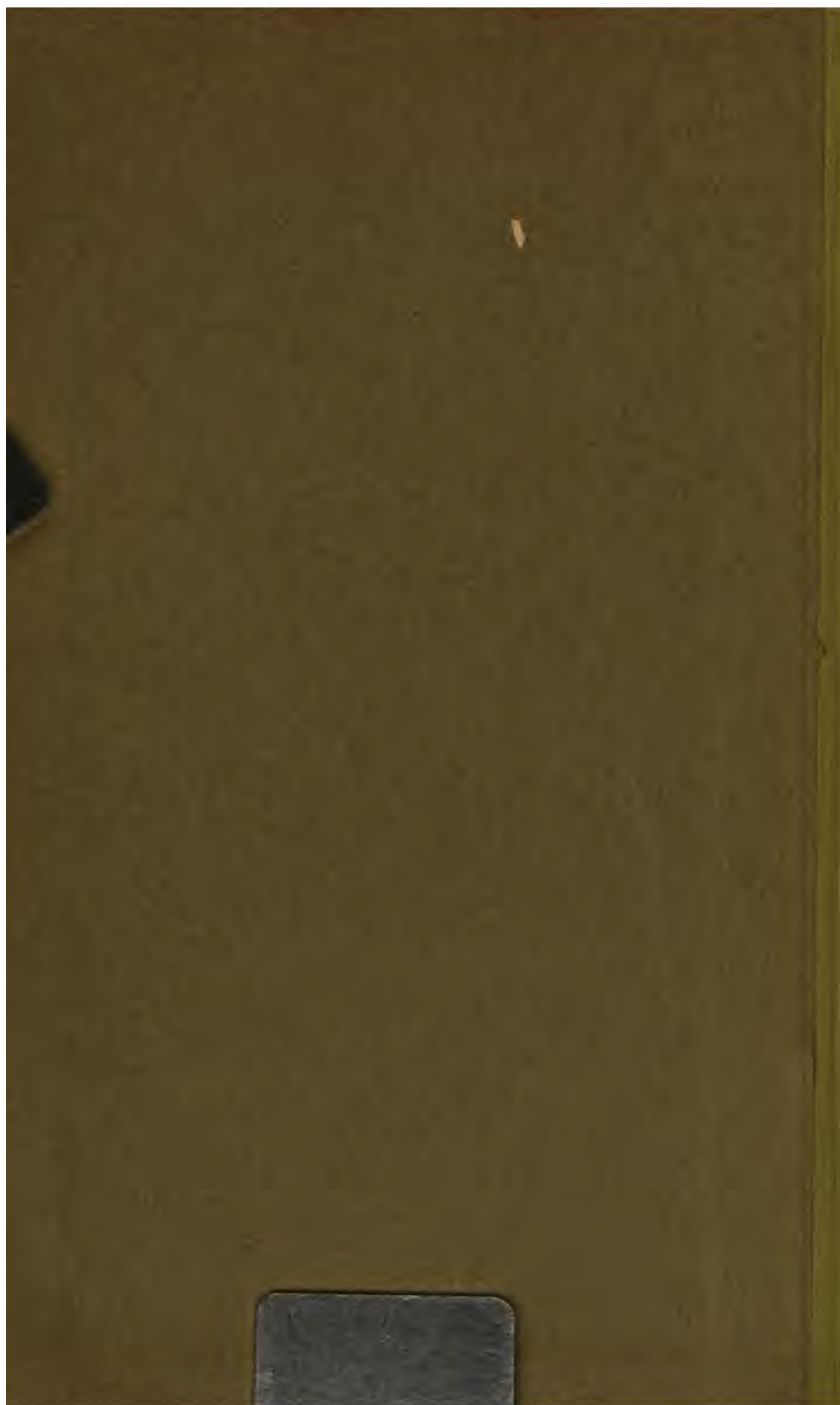
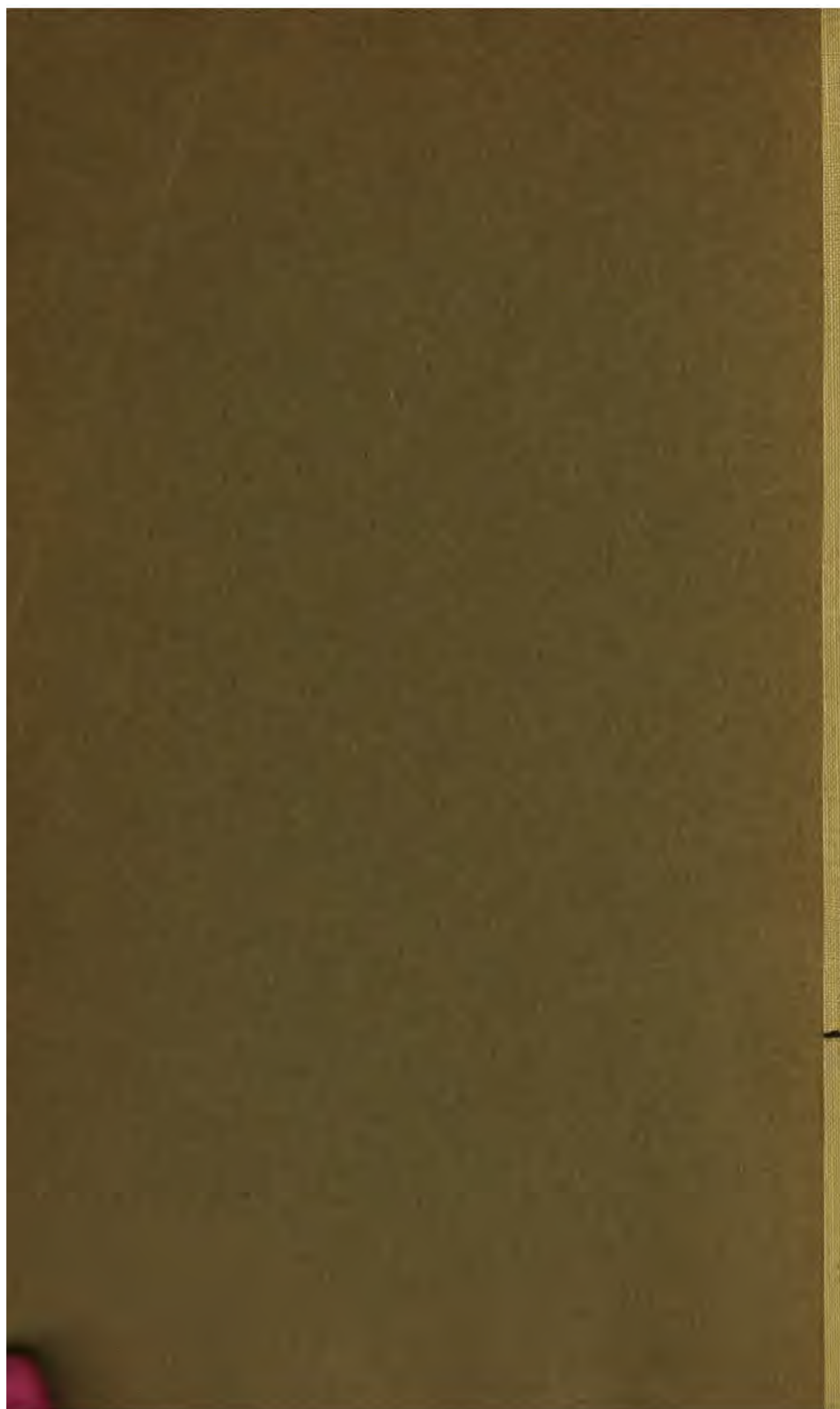






ANLEITUNG

ZU

CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN

AUF DEM

GEBIETE DER MEDICINALPOLIZEI, HYGIENE UND FORENSISCHEN PRAXIS

FÜR

ÄRZTE, MEDICINALBEAMTE UND PHYSIKATS-CANDIDATEN

VON

LEO LIEBERMANN,

Doctor der gesammten Heilkunde, Privatdocent und Supplent für medicinische Chemie, und Leiter des Laboratoriums für angewandte medic. Chemie an der k. k. Universität Innsbruck.



STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1877.

Druck von Gebrüder Kröner in Stuttgart.

SEINEM THEUEREN VATER

Med. Dr. A. LIEBERMANN

WIDMET DIESES BUCH IN DANKBARKEIT

DER VERFASSER.

Vorwort.

Practischen Aerzten, öffentlichen Sanitätspersonen und Physikats-Candidaten in gedrängter Kürze eine Anleitung zu den wichtigsten medicinal-polizeilich-hygienisch- und gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu geben, ist der Zweck der vorliegenden Schrift.

Wie jedes derartige Buch, so setzt auch dieses eine gewisse Uebung und Erfahrung in chemisch-mikroscopischen Arbeiten voraus und es kann demnach nur als Hilfsbuch betrachtet werden, nicht aber als eines, welches die allergewöhnlichsten Handgriffe schildern würde, um etwa ein practisches Arbeiten im Laboratorium unter Anleitung des Lehrers entbehrlich zu machen.

Der grosse Umfang des Stoffes einerseits, der enge Raum auf den sich eine solche Anleitung beschränken muss andererseits, bedingt es, dass die Darstellung der Untersuchungen ein mehr allgemeines Gepräge darbietet und nur in den wichtigsten Fällen in der Weise detaillirter wird, dass ganz kleine Gruppen von Körpern, oder auch nur einzelne Körper speciel besprochen werden. Um den Mängeln, die durch eine zu weit gehende Verallgemeinerung entstehen könnten, einigermassen abzuhelfen, habe ich dort, wo ich es für nöthig fand, der chemischen Untersuchung

eine **chemische Charakteristik** vorausgeschickt, in der Absicht, der Orientirung über die Wahl des einzuschlagenden chemischen Verfahrens zu Hilfe zu kommen.

Complicirtere quantitative Bestimmungen habe ich, wo das überhaupt möglich war, grundsätzlich vermieden, von der Ueberzeugung ausgehend, dass derjenige, welcher solche Bestimmungen auszuführen hat, grössere Handbücher über quantitative Analyse nicht entbehren kann. In dieser kleinen Schrift hätte in dieser Richtung nur Unvollkommenes geboten werden können.

Um allzuhäufige Wiederholungen zu vermeiden, ferner um denjenigen, für die das vorliegende Buch bestimmt ist, in der Vornahme systematischer qualitativ-chemischer Untersuchungen überhaupt an die Hand zu gehen, habe ich der Schrift einen **allgemein analytischen Theil** vorausgeschickt. Ich hoffe dass die in demselben neben dem Texte vorkommenden Formeln und Reactionsschemen (welche eben keinen andern Werth als den eines Schema beanspruchen) dem Buche nicht zum Nachtheil gereichen und als unpractisch beurtheilt werden dürften, denn ich meine, dass sie für solche, die einiges Verständniss für chemische Formeln mitbringen, eine nicht ganz unwillkommene, für andere aber eine gerade nicht störende Beigabe bilden.

Die qualitative Analyse berücksichtigt nur die häufiger vorkommenden und practisch wichtigeren Körper.

Benützt wurden die Werke von: **Bunsen**, **Bolley**, **Duflos**, **Dragendorff**, **Fresenius**, **Gorup-Besanez**, **Hager**, **Hlasiwetz**, **Hoppe-Seyler**, **Rob. Otto**, **Schauenstein**, **Schwanert**, **Tiemann** und **Kubel**, **Rud. Wagner** und andere grössere und kleinere Schriften und Abhandlungen, doch ist die Bearbeitung des ganzen Stoffes eine durchaus selbstständige.

Ich habe nur diejenigen Methoden aufgenommen, die

ich für unzweifelhaft sichere, erprobte hielt und solche, die entweder von mir selbst, oder unter meiner Leitung von Practicanten ausgeführt und für gut befunden wurden.

Freilich habe ich aber auch in Hinblick auf den practischen Zweck, den diese Schrift in erster Linie vor Augen haben sollte, manchmal Methoden gewählt, die weniger genau, aber auch viel weniger umständlich sind als andere. In Berücksichtigung des Umstandes, dass es sich in diesen Fällen um minder wichtige Fragen handelt, bei denen eine approximative Schätzung genügt, dürfte durch die Einfachheit der Methode der Nachtheil einer geringeren Genauigkeit aufgewogen werden.

Ich erfülle noch eine angenehme Pflicht indem ich meinen hochverehrten Freunden, den Herren: Prof. Dr. C. Senhofer und Docent Dr. M. J. Dietl, ersterem für so manchen fachlichen Rath, letzterem für die Bereitwilligkeit, mit der er auf meine Bitte mehrere in diesem Buche vorkommende Zeichnungen ausgeführt, meinen besten Dank ausdrücke.

Innsbruck, im April 1877.

L. Liebermann.

Inhaltsverzeichniss.

Uebersicht des Ganges und der Reactionsproducte bei der zusammengesetzten qualitativen Analyse (Tabelle).

Allgemein analytischer Theil.

I. Die Operationen.

1. Auflösung, Krystallisation, Fällung.

Wird ein Körper mit Hülfe einer Flüssigkeit zu einem homogenen Liquidum verwandelt, so heisst der Vorgang *Auflösung* bei festen, *Absorption* bei gasförmigen, und *Mischung* bei flüssigen Körpern.

Man unterscheidet erstens eine *einfache Lösung*, bei welcher die Körper durch das Lösungsmittel in ihrer chemischen Zusammensetzung keine Veränderung erleiden, und zweitens eine *chemische*, bei welcher das Lösungsmittel auf die Körper so einwirkt, dass neue Verbindungen entstehen.

Ein Beispiel für eine einfache Lösung wäre diejenige von Kochsalz in Wasser. Hier ist das Kochsalz als solches im Wasser gelöst, und bleibt beim Verdunsten des letzteren unverändert zurück. Lösen wir dagegen Eisensulfid in wässriger Salzsäure, so enthält die Lösung kein Eisensulfid mehr, sondern Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff.



$$Fe_2 S_3 + 6 H Cl = Fe_2 Cl_6 + 3 H_2 S$$

Es ist also eigentlich nicht das Eisensulfid in Salzsäure, sondern das durch die Salzsäure aus Eisensulfid gebildete Eisenchlorid im Wasser der Salzsäure löslich. Verdunsten wir eine solche Lösung, so besteht der Rückstand daher nicht aus Eisensulfid, sondern aus Eisenchlorid.

Man unterscheidet bei einfachen Lösungen ungesättigte und gesättigte. Erstere sind solche, welche vom gelösten Körper das Maximum von dem enthalten, was der Menge des Lösungsmittels, dem Drucke, unter welchem dasselbe sich befindet und der Temperatur desselben entspricht: letztere aber solche, welche vom betreffenden Körper weniger enthalten, als die angegebenen Umstände gestatten würden.

Eine chemische Lösung ist, was die Menge des gelösten Körpers betrifft, nur von der Menge des Lösungsmittels, nicht aber von der Temperatur abhängig.

Bei der Auflösung ist darauf zu achten, dass die Körper in möglichst zerkleinertem Zustande gepulvert der Einwirkung des Lösungsmittels preisgegeben werden. Man hat sich auch zu erinnern, dass die Lösung durch Erwärmen gewöhnlich sehr erleichtert und beschleunigt wird. Bei chemischen Lösungen ist es zweckmässig, die zu lösenden Körper zuvor mit etwas destillirtem Wasser zu versetzen: man vermeidet dadurch einen häufig störenden Ueberschuss des chemischen Lösungsmittels und erleichtert den Process der Lösung selbst. Es kommt nämlich vor, dass der neuentstandene, in Wasser zwar lösliche im chemischen Lösungsmittel aber unlösliche Körper, den zu lösenden überzieht und die weitere Einwirkung des chemischen Lösungsmittels verhindert. Lässt man z. B. auf Zink concentrirte Schwefelsäure einwirken, so überzieht sich das Metall sehr bald mit einer Lage von Zinksulfat, so dass die Wasserstoffentwicklung aufhört; wird aber das Zinksulfat durch Wasser gelöst, verwendet man also gehörig verdünnte Schwefelsäure, so tritt dieser Fall niemals ein.

Den Gegensatz zur Auflösung bildet die Krystallisation und die Fällung (Präcipitation). Beide Operationen bezwecken den Körper behufs Trennung von anderen oder behufs Erkennung in feste Form zu bringen.

Die Krystallisation wird bewirkt durch eine mehr minder rasche Entziehung des Lösungsmittels und besteht in einer regelmässigen Gruppirung der Molecüle des gelösten Körpers.

Die Krystallisation ist also der directe Gegensatz einer einfachen Lösung. Die Fällung bewirkt, strenge genommen, keine Entziehung des Lösungsmittels, sondern erzeugt entweder analog der chemischen Lösung neue (unlösliche) Körper, wie z. B. bei der Fällung von Chlorbarium mit Schwefelsäure (der neue Körper ist schwefelsaures Barium), oder bewerkstelligt eine Verdrängung oder Verdünnung des ursprünglichen Lösungsmittels, ohne den gelösten Körper zu verändern, wie das z. B. bei der Fällung von Gyps aus wässriger Lösung durch Alkohol der Fall ist.

2. Abdampfen, Einengen, Verdunsten.

Das Abdampfen geschieht entweder zu dem Zweck, um übermässig grosse Flüssigkeitsmengen, oder aber um flüchtige Säuren und dergleichen fortzuschaffen.

Man kann eine Flüssigkeit entweder zur Trockene abdampfen (eindampfen, verdampfen) oder nur bis zu einer bestimmten Menge; in letzterem Falle wird die Operation auch Einengen genannt.

Das Abdampfen oder Einengen kann über freiem Feuer, oder am Wasserbade geschehen, letzteres ist immer vorzuziehen, wenn der Rückstand bei höherer Temperatur als der Siedepunkt des Wassers, zersetzt, zerstört oder verflüchtigt werden könnte.

Ueber freiem Feuer sollen also nur Lösungen von nicht flüchtigen, anorganischen Verbindungen abgedampft werden und unter diesen auch nur solche, die bei höherer Temperatur keine Veränderung ihrer Zusammensetzung erleiden können.

Als Wasserbäder kann man Töpfe, Schalen etc. aus Metall oder Porcellan benützen, doch empfehlen sich, was

die Zweckmässigkeit der Form und die Dauerhaftigkeit des Materials anbelangt, am meisten Schalen aus Kupferblech, die ein grosses Segment einer Kugel darstellen, da sie bei geringster Oberfläche die grösste Menge Wasser fassen.

Das Verdunsten ist nichts anderes, als ein langsames Abdampfen. Es geschieht also entweder bei gewöhnlicher oder nur schwach erhöhter Temperatur, bei gewöhnlichem Luftdruck, oder unter der Glocke einer Luftpumpe.

3. Decantiren, Filtriren, Coliren, Dialysiren.

Die drei ersteren Operationen bezwecken die Trennung flüssiger Theile von festen.

Lässt man die in einer Flüssigkeit vorhandenen festen Theile absitzen (sich am Boden des Gefässes ansammeln) und giesst man die über ihnen befindliche Flüssigkeit einfach ab, so nennt man das Decantation; lässt man dagegen das Gemisch ein Medium passiren, welches nur die Flüssigkeit durchlässt, die festen Theile aber zurückhält, so heisst die Manipulation Filtration.

Zur Filtration verwendet man gewöhnlich ungeleimtes Papier (Filtrirpapier).

Man verfertigt die einfachen Filter, indem man ein quadratisches Stück Papier vierfach zusammenfaltet. Man erhält nun eine Düte die auf einer Seite aus drei, auf der anderen aus einer Lamelle besteht. Die oberen Spitzen dieser Lamellen schneidet man rund ab und bringt das so entstandene Filter in einen Trichter, dessen Winkel 60° betragen soll. — Bevor man filtrirt ist es oft zweckmässig, das Filter mit destillirtem Wasser zu befeuchten, es legt sich so besser an die Wand des Trichters und erleichtert das Filtriren bedeutend, da dann seitlich keine Luft durchgesaugt wird.

Zur raschen Filtration gebraucht man oft sogenannte

Faltenfilter. Man kann dieselben so verfertigen, dass man das vierfach zusammengelegte Papier fächerförmig weiter faltet, und dann auseinander zieht.

Die Colirung ist gleichfalls eine Filtration; man verwendet hiezu gewöhnlich Leinwandlappen in denen der Niederschlag, nach dem Abtropfen der Flüssigkeit, ausgepresst wird.

Es versteht sich von selbst, dass zur Filtration ferner die verschiedensten porösen Körper benützt werden können. Man kann z. B. auch durch Thon, Baumwolle, Asbest etc. filtriren.

Während die Filtration, wie früher bemerkt wurde, zur Trennung von festen und flüssigen Theilen benützt wird, dient die Dialyse zur Trennung von krystalloiden und colloiden Körpern.

Zu colloiden Körpern werden Leimsubstanz, Eiweiss u. dergl., zu krystalloiden anorganische und organische Salze oder überhaupt in Wasser lösliche, meist krystallisirbare Substanzen gezählt.

Zur Dialyse verwendet man thierische Membranen (Pergament) oder sogenanntes vegetabilisches Pergament d. i. ein Papier welches mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde und dadurch dichter, pergamentartig geworden ist.

Indem man nun die Mischung colloider und krystalloider Körper in eine auf einer Seite mit Pergament überspannte Trommel bringt und diese in destillirtes Wasser hängt, diffundiren die krystalloiden in's Wasser hinüber, während die colloiden in der Trommel bleiben.

Das Wasser ausserhalb der Trommel muss öfters gewechselt werden.

4. Schmelzen, Verpuffen, Aufschliessen, Glühen.

Das Schmelzen bezweckt entweder die Vereinigung oder Zersetzung von Körpern. Tritt die Reaction unter Knall oder Geräusch ein, so nennt man sie im Allgemeinen Verpuffung. Doch versteht man unter Verpuffung im engeren Sinne das Schmelzen der Körper mit Substanzen, die leicht Sauerstoff abgeben, also oxydirend wirken, wie salpetersaure und chlorsaure Salze. Das Verpuffen mit solchen Körpern geschieht also entweder zum Zwecke einer Oxydation, oder um die Gegenwart oder Abwesenheit gewisser Körper zu beweisen. — Man kann z. B. Salze auf Salpetersäure oder Chlorsäure prüfen, indem man sie mit Cyankalium schmilzt.

Werden Körper zu dem Zwecke geschmolzen, um sie in eine, in Wasser oder Säuren lösliche Form zu bringen, wie das z. B. bei gewissen Silicaten oder schwefelsauren alkalischen Erden der Fall ist, so heisst die Operation Aufschliessen.

Das Glühen bezweckt entweder die Trennung feuerbeständiger Theile von flüchtigen, oder die Ueberführung eines Körpers in eine andere Modification, oder aber das Erkennen der Natur der Körper im Allgemeinen, ob sie feuerbeständig oder schmelzbar sind, ob sie organische Substanzen enthalten oder nicht.

Das Schmelzen, Aufschliessen und Glühen geschieht in Porcellan-, Silber- oder Platintiegeln; das Verpuffen gewöhnlich am Platinblech oder Platinlöffelchen.

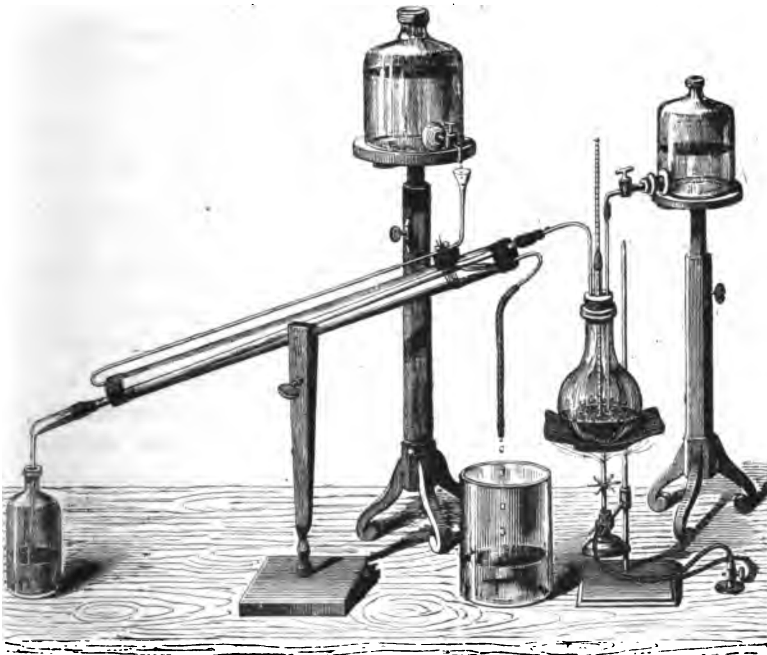
Es sei hier bemerkt, dass in Platingefässen keine Substanzen behandelt werden dürfen, die Chlor entwickeln. Salpetersaure Alkalien, Kali und Natronhydrat, Cyanalkalimetalle, Metalle und Schwefelmetalle dürfen in Platingefässen nicht geschmolzen, und leicht desoxydirbare Metalloxyde, Schwermetalle mit organischen Säuren und phosphorsaure Salze bei Gegenwart organischer Verbindungen, darin nicht geglüht werden.

Es ist zweckmässig, die Tiegel beim Glühen in Dreiecke aus starkem Platindraht zu setzen.

5. Destillation.

Die Destillation hat entweder die Trennung einer flüchtigen Flüssigkeit von einer weniger flüchtigen, oder die Trennung einer flüchtigen Flüssigkeit von einer nicht flüchtigen, oder einem festen Körper zum Zweck, wenn dabei

Fig 1.



der sich verflüchtigende Theil gewonnen werden soll. Da dieser in Dampfform entweicht, so muss er durch Abkühlung wieder in tropfbar flüssige Form verwandelt werden.

Zur Destillation, wie sie bei analytischen Arbeiten vorgenommen wird, dient die Vorrichtung wie sie in Fig. 1 abgebildet ist.

Die zu destillirende Flüssigkeit wird in den Kolben gebracht und entweder am Drahtnetz oder im Wasserbade erwärmt, letzteres in dem Fall, wenn der Siedepunkt der abzudestillirenden Flüssigkeit tiefer, als derjenige des Wassers ist, oder wenn der Körper überhaupt leicht flüchtig ist.

Statt des Kolbens kann auch eine Retorte verwendet werden, die auf dieselbe Weise wie jener, mit dem Liebig-schen Kühler verbunden wird, dessen Einrichtung aus der Zeichnung ersichtlich ist. — Das das innere Rohr umspülende Wasser dient dazu, die Dämpfe wieder in tropfbar flüssige Form zu verwandeln. Das Destillat tropft in eine gleichfalls gekühlte Vorlage h.

Die fractionirte Destillation dient dazu, mehrere in einem Gemisch vorhandene Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunkt, von einander zu trennen. — Bei der fractionirten Destillation muss daher in den Kolben (oder in die Retorte die dann tubulirt sein muss) mit Hülfe eines doppelt durchbohrten Korkes noch ein Thermometer eingesenkt werden. Das Thermometer soll in die Flüssigkeit nicht eintauchen. Es wird all dasjenige in einer und derselben Vorlage gesammelt, was bei einer bestimmten Temperatur übergeht. Steigt dieselbe und bleibt sie bei einem höheren Grade constant, so wird die Vorlage gewechselt und das nun Ueberdestillirende gesondert aufgefangen u. s. f.

6. Sublimation.

Verwandelt man einen festen Körper durch Erhitzen in Dampfform und verdichtet man die Dämpfe wieder durch Abkühlung, so nennt man diese Operation Sublimation.

Die Sublimation ist daher die Destillation fester Körper.

Die Sublimation zu analytischen Zwecken wird gewöhnlich in Glasröhren, die an einem Ende zugeschmolzen sind, ausgeführt.

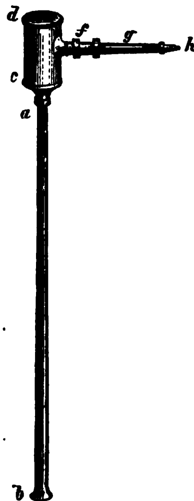
Sollen Körper vor Oxydation geschützt werden, so müssen sie in gewissen Gasarten, z. B. Kohlensäure, Wasserstoff sublimirt werden. Man verwendet dann an beiden Enden offene Röhren und verbindet das eine Ende derselben mit dem Gasentwicklungsapparat.

7. Die Anwendung des Löthrohrs.

An der Flamme unterscheidet man bekanntlich drei Theile oder Kegel.

Der innerste Kegel ist dunkel und enthält Theilchen des verbrennenden Körpers, die wegen Mangel an Sauerstoff nicht zum Glühen gebracht werden. Der mittlere ist der leuchtende. In diesem werden die Kohletheilchen zwar auch noch nicht verbrannt, aber doch zum Glühen erhitzt. Der äusserste ist fast farblos; hier findet vollständige Verbrennung statt. Dieser äusserste, reichlich mit Sauerstoff versehene Theil heisst die Oxydations-, der innere, leuchtende die Reductionsflamme.

Fig. 2.

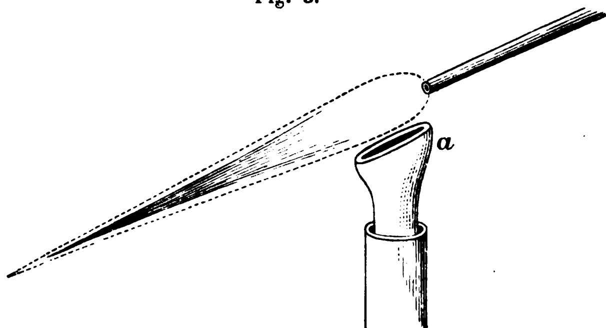


Wie die Benennungen ausdrücken, wird die Oxydationsflamme zu Oxydationen, die Reductionsflamme, die ihre reducirende Eigenschaft den glühenden Kohletheilchen verdankt, zu Reductionsversuchen verwendet. — Aufgabe des Löthrohrs ist es nun, einerseits diese Wirkungen zu verstärken, andererseits der Flamme die zu den Versuchen nothwendige Richtung und Form zu geben.

Das Löthrohr, Fig. 2, besteht aus einem Rohr a mit einem Mundstück b, einem kleinen Hohlraum (Windkasten) c d und dem Ansatz f g h, der bei h gewöhnlich mit einer Platinspitze versehen ist.

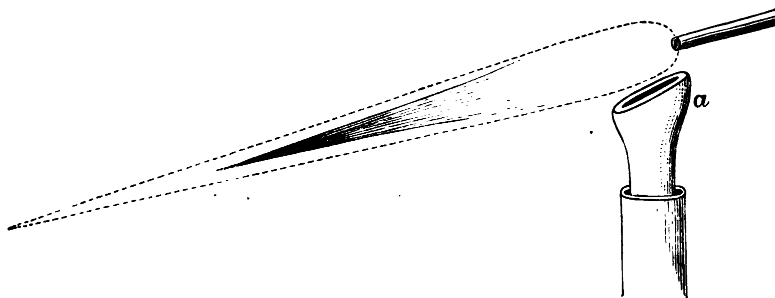
Mit diesem Instrumente bläst man nun in eine Flamme, die aus einem schiefen Spalt (Fig. 3, 4, a) hervorbrennt, und zwar so, dass man die Löthrohrspitze nur an den Rand der Flamme bringt und nur mässig bläst, wenn man die Reductionsflamme (Fig. 3), die Spitze aber

Fig. 3.



tiefer in die Flamme bringt und stärker bläst, wenn man die Oxydationsflamme (Fig. 4), gebrauchen will.

Fig. 4.



Das Blasen geschieht nur mit den Wangenmuskeln. Es gelingt nach einiger Uebung, auf diese Weise einen continuirlichen Luftstrom zu erzeugen, während man durch die Nase ruhig athmet. Die Flamme hat man natürlich auf's

Object zu richten, welches sich entweder auf Holzkohle, oder auf einem Platinblech, oder im Oehr eines Platindrahtes befindet.

Man bedient sich der Holzkohle (Fichten-, Linden- oder Weidenkohle, weil diese Sorten ziemlich arm an Asche sind), wenn man ein Metalloxyd reduciren oder einen Körper auf seine Schmelzbarkeit prüfen will. — Die Substanz wird in ein kleines Grübchen gebracht, das man mit einem Messer in die Kohle gegraben hat.

Des Platinblechs und Platindrahts bedient man sich bei Oxydationsversuchen, des letzteren ausserdem dann, wenn man einen Körper mit sogenannten Flussmitteln behandeln will. Man biegt zu diesem Zwecke das Ende des Drahtes zu einem kleinen Oehr um, befeuchtet es mit etwas Wasser und taucht es in's gepulverte Flussmittel (Borax, Phosphorsalz etc.), schmilzt den anhaftenden Theil in der Gas- oder Weingeistflamme zu einem Tropfen, befeuchtet diesen nach dem Erkalten mit der Lösung der zu prüfenden Substanz und schmilzt wieder.

8. Prüfung der Reaction einer Flüssigkeit.

Es giebt gewisse Farbstoffe, welche in Berührung mit Säuren oder Alkalien ihre Farbe verändern, und zwar sind manche derselben so empfindlich, dass diese Veränderung auch schon durch ein Minimum von Säure oder Alkali hervorgebracht wird. — So wird der blaue Lackmusfarbstoff durch Säure roth und der durch Säure geröthete von Alkali wieder blau gefärbt. Man verwendet denselben daher zur Prüfung der verschiedenen Lösungen auf ihre Reaction und zwar entweder in Form eines wässrigen Auszugs (Lackmustinctur), oder in Form des sogenannten Reagenspapiers (mit Lackmustinctur getränktes und dann getrocknetes Filtrirpapier).

Die blaue Lackmustinctur ist der wässrige Auszug des Lackmusfarbstoffes, dessen freies Alkali durch Salz- oder Schwefelsäure genau neutralisirt wird; die rothe wird aus der blauen durch Ansäuern mit den genannten Säuren erzeugt.

Wird demnach blaue Lackmustinctur, oder blaues Lackmuspapier durch eine Flüssigkeit roth gefärbt, so ist letztere sauer; wird dagegen rothe Lackmustinctur oder rothes Lackmuspapier blau gefärbt, so reagirt sie alkalisch.

Auch andere Farbstoffe werden häufig verwendet, aus denen die betreffenden Tincturen und Reagenspapiere auf ähnliche Weise bereitet werden, wie aus Lackmus.

Vorzüglich zu erwähnen sind:

1) Der gelbe Curcumafarbstoff (die Tinctur mit Alkohol bereitet). Er wird durch Alkalien und Borsäure braun gefärbt, von anderen Säuren aber nicht verändert.

2) Der blau-violete Georginenfarbstoff wird von Säuren roth, von Alkalien grün gefärbt.

3) Der braunrothe Campechenholzfarbstoff (als wässrige Abkochung) wird von Alkalien blauviolet, von Säuren rein gelb gefärbt.

9. Das Wägen.

Da es nicht im Plane dieser Schrift liegt auch die quantitative Analyse ausführlich zu behandeln und quantitative Bestimmungen nur dort angeführt werden, wo sie unausweichlich sind, so verweisen wir in Allem was auf quantitative Analysen Bezug hat, also auch was die Details bei der Ausführung von Wägungen betrifft, auf die ausführlichen Werke über quantitative Analyse.

Hier sei nur kurz Folgendes erwähnt:

Die Wägungen werden entweder mit eigentlichen chemischen Waagen, oder bei minder genauen Bestimmungen auch mit besseren Apothekerwaagen vorgenommen.

Man geht bei Wägungen am besten systematisch und zwar in der Weise vor, dass man, bei höheren Gewichten beginnend so lange immer die nächstfolgenden kleineren versucht, bis beide Wagschaalen sich im Gleichgewichte befinden. — Wir hätten z. B. ein Uhrglas zu tariren:

Wir beginnen bei 5 Gramm; 5 Gramm zu schwer; 4 Gramm zu leicht; 4.5 Gramm zu schwer; 4.2 Gramm zu leicht; 4.3 Gramm zu leicht; 4.4 Gramm zu leicht; 4.45 Gramm zu schwer; 4.42 Gramm zu leicht; 4.43 genau.

Die häufigste Verwendung finden die Differenzwägungen. Wir hätten z. B. einige Krystalle von Eisenvitriol zu wägen. Wir legen sie auf ein Uhrglas und wägen sie mit demselben.

Wir finden Uhrglas + Substanz = 4.937 Gramm,
Nach Entfernung der Krystalle,
Uhrglas allein . . . . . . = 3.192 „
Daher das Gewicht der Krystalle = 1.745 Gramm.

II. Die qualitative Analyse.

Das Princip der qualitativen Analyse besteht darin, die Körper zum Zwecke ihrer Erkenntniss in Formen überzuführen, die für dieselben charakteristisch sind.

Die arsenige Säure (Arsenik) z. B. bietet als weisses Pulver durchaus kein Merkmal, an dem man sie schnell und sicher zu erkennen vermöchte; führt man sie aber in ihre schön citronengelb gefärbte Schwefelverbindung über, so gibt es nur äusserst wenige Körper, mit denen man sie verwechseln könnte. — Eine solche Verwechslung wäre z. B. mit Zinn möglich, das als Zinnsulfid gleichfalls gelb gefärbt ist. Man ersieht daraus, dass eine Reaction zwar geeignet sein kann, eine grosse Anzahl von Körpern auszuschliessen, ja sogar die Aufmerksamkeit auf einen bestimmten Körper zu lenken, dass jedoch eine Reaction nicht immer (ja man kann sagen nur in den wenigsten Fällen) genügt, die Gegenwart eines Körpers mit Evidenz zu beweisen. Man ist in solchen Fällen gezwungen, die Körper wieder in andere Formen überzuführen, d. h. mit ihnen noch andere charakteristische Reactionen zu versuchen.

Wir haben im obigen Beispiel gesehen, dass das Arsensulfür mit Zinnsulfid verwechselt werden könnte. Um beweisen zu können, dass der Körper wirklich Arsen, nicht aber Zinn sei, ist es nothwendig, denselben in metallischem Zustand darzustellen, und erst dann, wenn es gelingt, einen

sogenannten Arsenspiegel (metall. Arsen) zu erzeugen, kann man die Gegenwart von Arsen als erwiesen erachten, da das Zinn im metallischen Zustande mit Arsen durchaus keine Aehnlichkeit hat.

Bevor man zur eigentlichen Untersuchung schreitet, hat man den Körper, falls er fest ist, in eine für die Analyse geeignete Form, also in Lösung zu bringen.

Man versucht diess zunächst mit Wasser zu bewerkstelligen; gelingt es nicht, so versucht man nach einander verd. Salzsäure, verd. Salpetersäure und endlich Königswasser (Salzsäure mit etwas Salpetersäure) und hat sich dabei zu erinnern, dass die Lösung durch Erwärmen bedeutend erleichtert und beschleunigt werden kann [1]).

Man hat bei der Auflösung eines festen Körpers in Säuren auf verschiedene Erscheinungen zu achten. Findet z. B. beim Uebergiessen mit Salzsäure Aufbrausen statt, so deutet diess auf die Gegenwart von Kohlensäure, wenn das entweichende Gas geruchlos ist; dagegen auf Schwefelwasserstoff (also auf die Gegenwart einer Schwefelverbindung), wenn es nach faulen Eiern riecht.



z. B. $Ca\,S + 2\,H\,Cl = Ca\,Cl_2 + H_2\,S$.

Ein Chlorgeruch kann herrühren von sogenannnten Superoxyden, wie Mangan- oder Bleisuperoxyd

z. B. $Mn\,O_2 + 4\,H\,Cl = Mn\,Cl_2 + 2\,H_2\,O + Cl_2$,

oder von chlorsauren, unterchlorigsauren, bromsauren, jodsauren oder salpetersauren Salzen.

Verbindungen, welche weder in Wasser noch in chemischen Lösungsmitteln löslich sind, müssen zunächst aufgeschlossen werden. S. das betreffende Capitel.

---

[1]) Es ist zweckmässig, die verschiedenen Auszüge, nachdem man sich durch Verdampfen einer Probe am Platinblech überzeugt hat, dass sie wirklich etwas aufgenommen, gesondert zu untersuchen, d. h. die wässrige Lösung für sich, die salzsaure ebenfalls u. s. w.

Es ist immer zweckmässig, sowohl die ursprüngliche Lösung auf ihre Reaction (mit Lackmus) zu prüfen (falls nicht von vorneherein kein Zweifel über dieselbe bestehen kann, wie in den Fällen, wo zur Lösung eines festen Körpers Säuren verwendet wurden), als auch dieselbe im Laufe der Untersuchung, nach Zusatz solcher Reagentien, die eine Veränderung der Reaction bewirken, zu controliren.

Reagirt z. B. eine zu prüfende Flüssigkeit schon von vorne herein alkalisch, so hat man Ursache alle Verbindungen auszuschliessen, die in alkalischer Flüssigkeit nicht gelöst bleiben können. Eine solche Verbindung wäre z. B. phosphorsaurer Kalk.

Andererseits könnte eine Vernachlässigung der Reactionscontrole im Laufe der Untersuchung zu Täuschungen Anlass geben. Setzen wir den Fall, wir hätten aus einer sauren Lösung eines Eisenoxydsalzes, durch Zusatz von Ammoniak, Eisenoxydhydrat zu fällen, so tritt die Fällung nur dann ein, wenn die Säure neutralisirt und die Flüssigkeit alkalisch geworden ist.

Um zum Ziele zu gelangen, hat die qualitative Analyse verschiedene Wege einzuschlagen, je nachdem die Gegenwart nur eines Körpers (Element oder Verbindung) in dem zu untersuchenden Object vorausgesetzt wird, oder mehrerer. Im ersteren Falle kommt das System der einfachen, in letzterem das der zusammengesetzten Analyse zur Anwendung.

Ich will an dieser Stelle darauf aufmerksam machen, dass man bei Untersuchung von Flüssigkeiten, seien es nun die ursprünglichen Untersuchungsobjecte oder bei der zusammengesetzten Analyse Filtrate von gefällten Körpern, immer gut daran thut, einen kleinen Theil derselben am Platinblech abzudampfen, um sich zu überzeugen, ob sie überhaupt etwas enthalten, ob also ein Rückstand bleibt.

Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass das Erhitzen des Platinblechs nur allmählig geschehe, sonst wäre es möglich, dass man bei höherer Temperatur flüchtige Verbindungen z. B. kohlensaures Ammon übersieht.

I. Die einfache Analyse.

Verhalten sich mehre Elemente oder Verbindungen gegen gewisse Reagentien bis zu einem bestimmten Grade ähnlich, so werden sie von der analytischen Chemie zu einer Gruppe gerechnet.

Man hat gefunden, dass Silber, Quecksilberoxydul und Blei (letzteres nicht vollständig), von Salzsäure als unlösliche Chlorverbindungen gefällt werden, man hat sie also zu einer Gruppe vereinigt und nennt sie die erste oder auch Silbergruppe.

Zur zweiten oder Kupfergruppe gehören alle Körper, die aus salzsaurer oder schwach salpetersaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelverbindungen (Sulfide) gefällt werden, wenn diese Schwefelverbindungen in Schwefelammonium unlöslich sind. Kupfer, Quecksilber, Blei, Wismuth.

Zur dritten oder Arsengruppe zählt man diejenigen Körper, welche zwar auch aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, deren Sulfide aber in Schwefelammonium löslich sind unter Bildung von Sulfosalzen. Arsen, Antimon, Zinn.

Zur vierten oder Eisengruppe gehören diejenigen Körper, die durch Ammoniak und Schwefelammonium, theils als Oxydhydrate, theils als Sulfide, theils aber auch als unveränderte, jedoch in alkalischer Flüssigkeit unlösliche Verbindungen abgeschieden werden. Eisen, Nickel,

Cobalt, Mangan, Zink, Thonerde, Chrom, phosphorsaure-, oxalsaure- und borsaure- alkalische Erden.

Zur fünften oder der Gruppe der alkalischen Erden werden diejenigen gezählt, die bei Gegenwart von Ammoniak (also aus alkalischer Flüssigkeit) von kohlensaurem -Ammon oder Natron, als kohlensaure Verbindungen (Carbonate) gefällt werden. Calcium, Barium, Strontium, Magnesium.

Zur sechsten Gruppe, zur Gruppe der Alkalien, werden diejenigen Körper gezählt, welche sich gegen alle bisher genannten Gruppenreagentien (Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Ammoniak und kohlensaurem -Natron oder -Ammon) negativ verhalten d. h. von ihnen nicht gefällt werden. Kalium, Natrium, Ammonium.

Wie man sieht, wird durch die Anwendung der Gruppenreagentien die Zahl der möglicherweise vorhandenen Körper bedeutend eingeschränkt und das Suchen sehr erleichtert. Erhält man z. B. mit Salzsäure einen Niederschlag, so hat man alle Körper, mit Ausnahme von Silber, Quecksilberoxydul und Blei ausgeschlossen. Welcher von den drei Körpern zugegen ist, wird durch specifische Reactionen entschieden.

Die allgemeinen Reagentien müssen immer in der genannten (und auch in den folgenden Tabellen angegeben) Reihenfolge angewendet werden, denn das allgemeine Reagens der einen Gruppe wirkt zwar nicht auf die Körper der nächstfolgenden Gruppen, doch ist diess umgekehrt nicht der Fall.

Das allgemeine Reagens der ersten Gruppe — Salzsäure — wirkt z. B. nicht auf die Körper der zweiten, doch wirkt Schwefelwasserstoff, also das Reagens der zweiten Gruppe, auf die Körper der ersten, indem sich unlösliches Schwefelsilber, Schwefelquecksilber oder Schwefelblei bildet.

Auch die Umstände, unter denen die Reagentien angewandt werden, müssen genau beachtet werden.

Würde z. B. die ursprüngliche Lösung alkalisch reagiren und ich erhielte mit dem Reagens der zweiten Gruppe, mit Schwefelwasserstoff, einen Niederschlag, so hätte ich thatsächlich nicht die geringste Garantie dafür, wirklich einen Körper der zweiten Gruppe gefällt zu haben, denn in alkalischer Flüssigkeit werden auch Körper der dritten Gruppe durch Schwefelwasserstoff gefällt; nur dann, wenn die Fällung mit Schwefelwasserstoff in saurer (salz- oder salpetersaurer) Lösung gelingt, besteht die Fällung sicher aus einem Sulfid der zweiten Gruppe.

Nach dem Vorausgegangenen dürften die nun folgenden Tabellen genügend verständlich sein.

Die Löthrohrproben und Flammenreactionen finden sich in eigenen Tabellen, am Schlusse der einfachen Analyse.

I. Aufsuchung der Base.

1. Die Lösung wird mit etwas Salzsäure (HCl) versetzt.

Es entsteht ein weisser Niederschlag [1]).

I. Gruppe.

Silber (Ag)	als	$AgCl$
Quecksilberoxydul (Hg_2O)	„	Hg_2Cl_2
Blei (Pb)	„	$PbCl_2$

Specielle Reactionen:

Der Niederschlag wird mit Ammoniaklösung ($NH_3 + H_2O = NH_4OH$) versetzt;

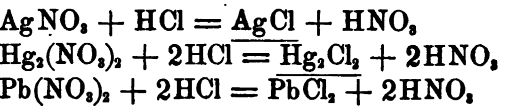
er löst sich = Silber
er wird schwarz = Quecksilberoxydul
er bleibt unverändert = Blei

Es entsteht mit Salzsäure kein Niederschlag.

---

[1]) Eine milchige, nicht filtrirbare Trübung kann von Schwefel herrühren. Die Flüssigkeit muss in einem solchen Falle so lange gekocht werden, bis sich der Schwefel zusammenballt. Derselbe wird dann abfiltrirt. Am Platinblech verbrennt er mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefeliger Säure.

Beispiele und Reactionsschemen [1]).



$$AgNO_3 + HCl = \underline{AgCl} + HNO_3$$
$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl = \underline{Hg_2Cl_2} + 2HNO_3$$
$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl = \underline{PbCl_2} + 2HNO_3$$



$$Hg_2Cl_2 + NH_3 = \underline{Hg_2ClNH_2} + HCl$$

---

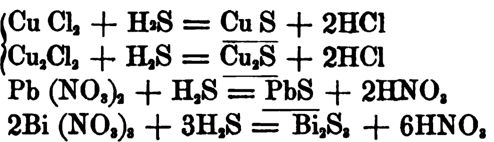
[1]) Die unterstrichenen Formeln sind die Zeichen derjenigen Verbindungen, welche eben die charakteristischen Reactionserscheinungen bedingen.

Der Verlauf der Reactionen bei der qualitativen Analyse ist nicht überall genau festgestellt. Die unter dieser Rubrik angeführten Gleichungen machen daher keinen Anspruch auf Genauigkeit, sondern sollen nur dazu dienen, eine Vorstellung von den Reactionen zu geben.

2. Man versetzt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit starkem Schwefelwasserstoffwasser ($H_2S + H_2O$).

Es entsteht ein Niederschlag, der sich in Schwefelammonium (NH_4SH) nicht löst:

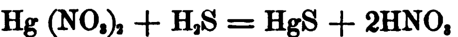
II. Gruppe.



Der Niederschlag ist schwarz	Kupfer (Cu)	als	CuS oder Cu_2S
	Blei (Pb)	„	PbS
	Wismuth (Bi)	„	Bi_2S_3

Der Niederschlag geht durch gelb und braun in schwarz über: Quecksilber (Hg) als HgS

Beispiele und Reactionsschemen.



$$\begin{cases} Cu\,Cl_2 + H_2S = \overline{Cu\,S} + 2HCl \\ Cu_2Cl_2 + H_2S = \overline{Cu_2S} + 2HCl \end{cases}$$

$$Pb\,(NO_3)_2 + H_2S = \overline{PbS} + 2HNO_3$$

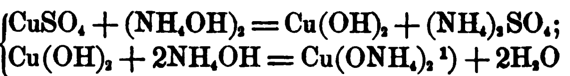
$$2Bi\,(NO_3)_3 + 3H_2S = \overline{Bi_2S_3} + 6HNO_3$$

$$Hg\,(NO_3)_2 + H_2S = HgS + 2HNO_3$$

Specielle Reactionen.

Man versetzt die ursprüngliche Lösung

1. mit Ammoniak: azurblaue Färbung = Kupfer



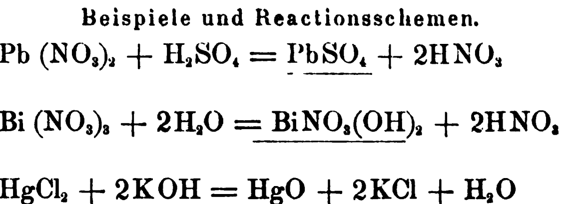
$$\begin{cases} CuSO_4 + (NH_4OH)_2 = Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4; \\ Cu(OH)_2 + 2NH_4OH = Cu(ONH_4)_2\,^{1)} + 2H_2O \end{cases}$$



[1]) $Cu\,(ONH_4)_2 = CuO + 2NH_3 + H_2O$

2. mit verd. Schwefelsäure: weisser, pulvriger Niederschlag = Blei [1])
3. mit Wasser: milchige Trübung, oder weisser Niederschlag = Wismuth [2])
4. mit Aetzkali: gelber Niederschlag = Quecksilberoxyd

Beispiele und Reactionsschemen.



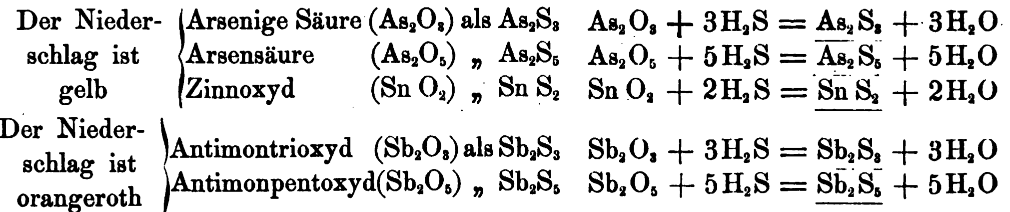
$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = \underline{PbSO_4} + 2HNO_3$

$Bi(NO_3)_3 + 2H_2O = \underline{BiNO_3(OH)_2} + 2HNO_3$

$HgCl_2 + 2KOH = HgO + 2KCl + H_2O$

Es entsteht ein Niederschlag der sich in Schwefelammonium löst:

III. Gruppe.



Der Niederschlag ist gelb	Arsenige Säure	(As_2O_3) als As_2S_3		$As_2O_3 + 3H_2S = \underline{As_2S_3} + 3H_2O$
	Arsensäure	(As_2O_5) „ As_2S_5		$As_2O_5 + 5H_2S = \underline{As_2S_5} + 5H_2O$
	Zinnoxyd	(SnO_2) „ SnS_2		$SnO_2 + 2H_2S = \underline{SnS_2} + 2H_2O$
Der Niederschlag ist orangeroth	Antimontrioxyd	(Sb_2O_3) als Sb_2S_3		$Sb_2O_3 + 3H_2S = \underline{Sb_2S_3} + 3H_2O$
	Antimonpentoxyd	(Sb_2O_5) „ Sb_2S_5		$Sb_2O_5 + 5H_2S = \underline{Sb_2S_5} + 5H_2O$

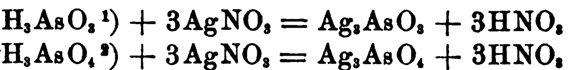
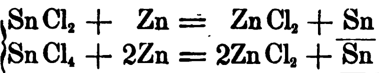
---

[1]) Wir finden das Blei (wenn grössere Mengen vorhanden sind) aus dem Grunde schon bei der I. Gruppe, weil Chlorblei in Wasser ziemlich schwer löslich ist.

[2]) Wenn die Flüssigkeit sehr stark sauer ist, so muss sie mit etwas verd. Ammoniak versetzt werden. Sie muss jedoch immer schwach sauer bleiben.

	Beispiele und Reactionsschemen.
Der Niederschlag ist braun } Zinnoxydul (SnO) als SnS	 $SnO + H_2S = \underline{SnS} + H_2O$

Specielle Reactionen.

1. Vorsichtige, genaue Neutralisation der ursprünglichen Lösung mit Ammoniak und Zusatz von salpetersaurem Silber:	
gelber Niederschlag = Arsenige Säure	 H_3AsO_3 [1]) $+ 3AgNO_3 = Ag_3AsO_3 + 3HNO_3$
braunrother " = Arsensäure	H_3AsO_4 [2]) $+ 3AgNO_3 = Ag_3AsO_4 + 3HNO_3$
Prüfung der ursprünglichen Lösung, oder des mit Salpeter geschmolzenen Schwefelniederschlags im Marsh'schen Apparat. (S. bei den gerichtlich chemischen Untersuchungen).	
2. Man bringt zur ursprünglichen (salzsauren) Lösung, ein Stück metallisches Zink: Ausscheidung einer grauen metallischen Masse (schwammartig oder in Blättchen) = Zinnoxydul und Zinnoxyd.	 $SnCl_2 + Zn = ZnCl_2 + \underline{Sn}$ $SnCl_4 + 2Zn = 2ZnCl_2 + \underline{Sn}$


[1]) $2H_3AsO_3 = As_2O_3 + 3H_2O$


[2]) $2H_3AsO_4 = As_2O_5 + 3H_2O$

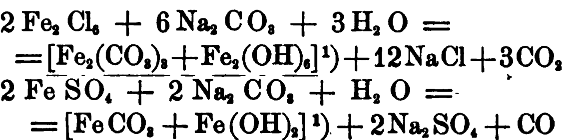
	Beispiele und Reactionsschemen.
Man bringt etwas von der ursprünglichen Lösung zu einer Lösung von Quecksilberchlorid (Sublimat): Ausscheidung eines weissen Niederschlags (Quecksilberchlorür = Calomel) = Zinnoxydul.	 $SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + \underline{Hg_2Cl_2}$
Es entsteht mit Schwefelwasserstoff kein Niederschlag.	
3. Die salzsaure Lösung wird mit Ammoniak (NH_4OH) **neutralisirt und mit Schwefelammonium** (NH_4SH) **versetzt.**	
Es entsteht ein Niederschlag:	
IV. Gruppe.	
Der Niederschlag ist schwarz: Eisenoxyd (Fe_2O_3) als Fe_2S_3	$Fe_2Cl_6 + 3NH_4OH + 3NH_4SH = \underline{Fe_2S_3} + 6NH_4Cl + 3H_2O$
Eisenoxydul (FeO) „ FeS	$FeCl_2 + NH_4OH + NH_4SH = \underline{FeS} + 2NH_4Cl + H_2O$
Nickel (Ni) „ NiS	$NiSO_4 + NH_4OH + NH_4SH = \underline{NiS} + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$
Cobalt (Co) „ CoS	$CoCl_2 + NH_4OH + NH_4SH = \underline{COS} + 2NH_4Cl + H_2O$
Der Niederschlag ist fleischfarben: Mangan (Mn) als MnS	$MnSO_4 + NH_4OH + NH_4SH = \underline{MnS} + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$

		Beispiele und Reactionsschemen.
Der Niederschlag ist schmutz. grün	Chrom (Cr) als $[Cr_2O_3 + 3H_2O]$[1])	$Cr_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH = \underline{Cr_2(OH)_6} + 3(NH_4)_2SO_4$
Der Niederschlag ist weiss	Zink (Zn) als ZnS	$ZnSO_4 + NH_4OH + NH_4SH = \underline{ZnS} + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$
	Thonerde (Al) als $[Al_2O_3 + 3H_2O]$	$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH = Al_2(OH)_6 + 3(NH_4)_2SO_4$
	Phosphorsaure, borsaure, und oxalsaure alkalische Erden [2]).	$CaHPO_4 + 2HCl = CaCl_2 + H_3PO_4$ = Lösung von phosphorsaurem Kalk in Salzsäure. $CaCl_2 + H_3PO_4 + 2NH_4OH = \underline{CaHPO_4} + 2NH_4Cl + 2H_2O$

[1]) Die ursprüngliche Flüssigkeit kann entweder Chromoxyd enthalten, wie das z. B. beim Chromalaun vorkommt, oder das Chrom ist in Form von Chromsäure vorhanden. Bei Zusatz von Schwefelammonium wird letztere zu Chromoxyd reducirt: $2CrO_3 - O_3 = Cr_2O_3$.
Die Lösungen der Chromsäure oder die chromsauren Salze sind gelb, die der Chromoxyde blaugrün.

[2]) Um nachzuweisen, dass der Niederschlag aus Phosphaten etc. bestehe, hat man erstens, die speciellen Reactionen auf alkalische Erden (s. V. Gruppe), zweitens, die Reactionen auf Säuren vorzunehmen (s. das betreffende Capitel).

Specielle Reactionen.	Beispiele und Reactionsschemen.
1. Ein Theil der ursprünglichen Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron versetzt, es entsteht:	
ein rostbrauner Niederschlag = Eisenoxyd	$2\,Fe_2Cl_6 + 6\,Na_2CO_3 + 3\,H_2O = [Fe_2(CO_3)_3 + Fe_2(OH)_6]$[1]$ + 12\,NaCl + 3\,CO_2$
„ laubgrüner „ = Eisenoxydul	$2\,FeSO_4 + 2\,Na_2CO_3 + H_2O = [FeCO_3 + Fe(OH)_2]$[1]$ + 2\,Na_2SO_4 + CO$
„ apfelgrüner „ = Nickel	
„ violettblauer „ = Cobalt	



ein weisser Niederschlag
= Mangan, in Ammoniak unlöslich
= Zink, in Ammoniak löslich
= Thonerde, in Ammoniak unlöslich
= Phosphorsaure, oxalsaure und borsaure alkalische Erden, in Ammoniak unlöslich [1])

ein schmutziggrüner Niederschlag = Chrom.

---

[1]) S. specielle Reactionen auf alkal. Erden und den Nachweis der Säuren.

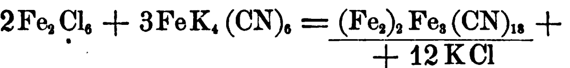
[1]) Diese Niederschläge sind basische Verbindungen, die jedoch durchaus nicht immer die Zusammensetzung haben müssen, wie sie in diesem Schema angegeben ist. Das Verhältniss zwischen Carbonat und Oxydhydrat ist ein wechselndes.

Die übrigen Körper dieser Gruppe geben mit Na_2CO_3 ähnliche Verbindungen wie Eisen.

Beispiele und Reactionsschemen.

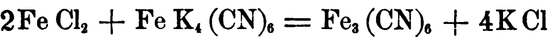
2. Man setzt zur ursprünglichen Lösung die mit etwas Salzsäure angesäuert wurde, Ferrocyankalium, es entsteht

ein dunkelblauer Niederschlag = Eisenoxyd



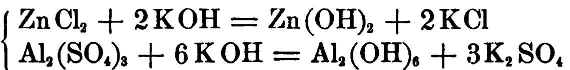
$$2Fe_2Cl_6 + 3FeK_4(CN)_6 = (Fe_2)_2Fe_3(CN)_{18} + 12KCl$$

„ lichtblauer „ = Eisenoxydul



$$2FeCl_2 + FeK_4(CN)_6 = Fe_3(CN)_6 + 4KCl$$

3. Man setzt zur ursprünglichen Flüssigkeit Kalilauge, es entsteht ein weisser Niederschlag.



$$\begin{cases} ZnCl_2 + 2KOH = Zn(OH)_2 + 2KCl \\ Al_2(SO_4)_3 + 6KOH = Al_2(OH)_6 + 3K_2SO_4 \end{cases}$$

Der Niederschlag löst sich im Ueberschuss von Kali und wird von Salmiak wieder gefällt = Zink = Thonerde

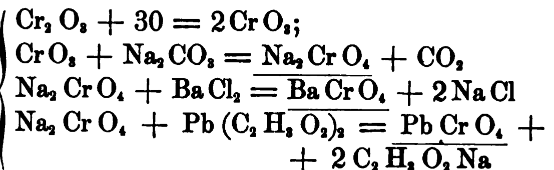
Der Niederschlag löst sich wieder im Ueberschuss von Salmiak = Zink

Der Niederschlag löst sich nicht im Ueberschuss von Salmiak = Thonerde

Fallen die genannten Reactionen negativ aus, so sind Phosphate, Oxalate oder Borate zugegen.

Beispiele und Reactionsschemen.

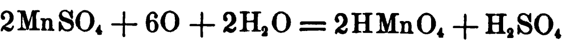
4. Ein schmutziggrüner Niederschlag mit Ammoniak und Schwefelammonium deutet, wie früher bemerkt, auf Chrom. Zur Ueberzeugung wird der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und mit Soda und Salpeter geschmolzen. Die Schmelze (welche nun chromsaures Alkali enthalten soll) wird in Wasser gelöst. In dieser Lösung erzeugt Chlorbarium einen gelben in verdünnter Salz- oder Salpetersäure löslichen, essigsaures Blei gleichfalls einen gelben, aber in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag.



$$Cr_2O_3 + 3O = 2CrO_3;$$
$$CrO_3 + Na_2CO_3 = \underline{Na_2CrO_4} + CO_2$$
$$Na_2CrO_4 + BaCl_2 = \underline{BaCrO_4} + 2NaCl$$
$$Na_2CrO_4 + Pb(C_2H_3O_2)_2 = \underline{PbCrO_4} + 2C_2H_3O_2Na$$

Gelingen diese Reactionen (mit Chlorbarium und essigsaurem Blei) schon in der ursprünglichen neutralen Flüssigkeit, so enthält das Untersuchungsobject das Chrom als Chromsäure.

5. Die ursprüngliche Flüssigkeit wird mit Mennige und Salpetersäure versetzt. Ist die Flüssigkeit über dem braunen Bleisuperoxyd schön purpurviolett, so ist Mangan vorhanden.



$$2MnSO_4 + 6O + 2H_2O = \underline{2HMnO_4} + H_2SO_4$$

Es entsteht mit Ammoniak und Schwefelammonium kein Niederschlag.

4. Die ursprüngliche Flüssigkeit wird mit Ammoniak, (NH_4OH) Salmiak (NH_4Cl) und kohlensaurem Natron (Na_2CO_3) versetzt:

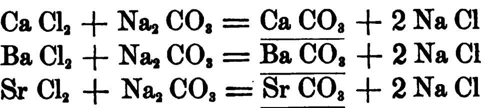
Es entsteht ein weisser Niederschlag.

Beispiele und Reactionsschemen.

V. Gruppe

mit Ausnahme des Magnesiums [1]).

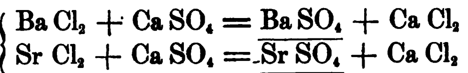
Calcium	Ca als	$CaCO_3$
Barium	Ba „	$BaCO_3$
Strontium	Sr „	$SrCO_3$



$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = \underline{CaCO_3} + 2\,NaCl$$
$$BaCl_2 + Na_2CO_3 = \underline{BaCO_3} + 2\,NaCl$$
$$SrCl_2 + Na_2CO_3 = \underline{SrCO_3} + 2\,NaCl$$

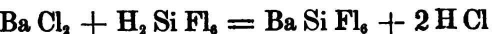
Specielle Reactionen [2]).

1. Man setzt zur ursprünglichen neutralen Lösung Gypswasser (Lösung von schwefelsaurem Kalk), es entsteht ein Niederschlag: Barium oder Strontium.



$$\left\{\begin{array}{l} BaCl_2 + CaSO_4 = \underline{BaSO_4} + CaCl_2 \\ SrCl_2 + CaSO_4 = \underline{SrSO_4} + CaCl_2 \end{array}\right.$$

Zur Unterscheidung versetzt man die ursprüngliche Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Alkohol: Weisser Niederschlag = Barium.



$$BaCl_2 + H_2SiFl_6 = BaSiFl_6 + 2\,HCl$$

---

[1]) Weil Magnesia sich mit Salmiak zu einem löslichen Doppelsalz verbindet.

[2]) S. auch die Tabelle der Flammenfärbungen.

2. Die ursprüngliche Lösung wird mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon versetzt: weisser, in verdünnter Essigsäure löslicher Niederschlag = Calcium.

Es entsteht mit Ammoniak und kohlensaurem Natron kein Niederschlag.

5. Man versetzt die ursprüngliche Lösung mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron.

Es entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag = Magnesia (Mg) als $MgNH_4PO_4$

Es entsteht weder mit Ammoniak und kohlensaurem noch mit phosphorsaurem Natron ein Niederschlag.

6. Man verdampft eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit am Platinblech und glüht.

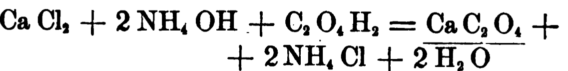
Es bleibt ein Rückstand.

VI. Gruppe

(mit Ausnahme des Ammonium, weil dieses flüchtig ist).

Kalium (K) }
Natrium (Na) } als entsprechende Salze.

Beispiele und Reactionsschemen.



$$CaCl_2 + 2\,NH_4OH + C_2O_4H_2 = \underline{CaC_2O_4} + 2\,NH_4Cl + 2\,H_2O$$

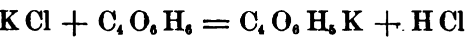


$$MgSO_4 + NH_4OH + Na_2HPO_4 = \underline{MgNH_4PO_4} + Na_2SO_4 + H_2O$$

Specielle Reactionen. [1])

Beispiele und Reactionsschemen.

1. Man versetzt eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit mit Weinsäure: krystallinische Ausscheidung = Kalium.



$$KCl + C_4O_6H_6 = \underline{C_4O_6H_5K} + HCl$$

2. Man versetzt eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit mit etwas Salzsäure, Platinchlorid und Alkohol: gelber Niederschlag = Kalium.

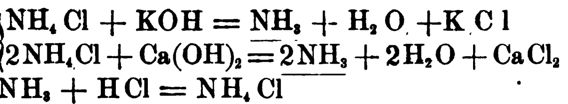


$$2\,KCl + PtCl_4 = \underline{K_2PtCl_6}$$

Es bleibt beim Glühen am Platinblech kein fester Rückstand:

7. Man versetzt eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit mit Aetzkalilösung oder Kalkwasser und kocht.

Es entwickeln sich nach Ammoniak riechende Dämpfe, welche feuchtes rothes Lackmuspapier bläuen und an einem in Salzsäure getauchten Glasstab weisse Nebel bilden = Ammonium.



$$\begin{cases} NH_4Cl + KOH = \underline{NH_3} + H_2O + KCl \\ 2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = \underline{2NH_3} + 2H_2O + CaCl_2 \end{cases}$$

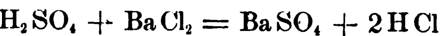
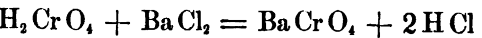
$$NH_3 + HCl = \underline{NH_4Cl}$$

---

[1]) S. auch die Tabelle der Flammenfärbungen.

II. Aufsuchung der Säure.	Beispiele und Reactionsschemen.
1. Man versetzt mit Salzsäure.	
Es findet Aufbrausen statt:	
Geruchlos = Kohlensäure (CO_2)	$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + \underline{CO_2}$
Riecht nach faulen Eiern und schwärzt Bleipapier [1] } = Schwefelwasserstoff (H_2S)	$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$ $H_2S + Pb(C_2O_2H_3)_2 = \underline{PbS} + 2C_2O_2H_4$
Es findet beim Versetzen mit Salzsäure kein Aufbrausen statt:	
2. Man versetzt die neutrale, oder durch Abdampfen zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser, oder mit Ammoniak, genau neutralisirte Lösung mit Chlorbariumlösung.	
Es entsteht ein Niederschlag:	
Der Niederschlag ist weiss und löst sich in Salzsäure. { Phosphorsäure (H_3PO_4) als $BaHPO_4$	$H_3PO_4 + BaCl_2 = \underline{BaHPO_4} + 2HCl$ } oder auch neutrale Verbindungen ad formam: $Ba_3(PO_4)_2$
Arsenige Säure (H_3AsO_3) „ $BaHAsO_3$ [2])	$H_3AsO_2 + BaCl_2 = \underline{BaHAsO_3} + 2HCl$
Arsensäure (H_3AsO_4) „ $BaHAsO_4$ [3])	$H_3AsO_4 + BaCl_2 = \underline{BaHAsO_4} + 2HCl$
Borsäure (H_3BoO_3) „ $BaHBoO_3$	$H_3BoO_3 + BaCl_2 = \underline{BaHBoO_3} + 2HCl$
Oxalsäure ($C_2O_4H_2$) „ C_2O_4Ba	$C_2O_4H_2 + BaCl_2 = \underline{C_2O_4Ba} + 2HCl$
Weinsäure ($C_4O_6H_6$) „ $C_4O_6H_4Ba$	$C_4O_6H_6 + BaCl_2 = \underline{C_4O_6H_4Ba} + 2HCl$; oder auch eine saure Verbindung wie: $Ba(C_4O_6H_5)_2$

[1]) Mit essigsaurem Blei getränktes Papier.
[2]) und [3]) Siehe III. Gruppe.

		Beispiele und Reactionsschemen.
Der Niederschlag ist weiss und löst sich nicht in Salzsäure 	Schwefelsäure (H_2SO_4) als $BaSO_4$	$H_2SO_4 + BaCl_2 = \underline{BaSO_4} + 2HCl$
Der Niederschlag ist gelb 	Chromsäure (H_2CrO_4) als $BaCrO_4$	$H_2CrO_4 + BaCl_2 = \underline{BaCrO_4} + 2HCl$

Speciell Reactionen:

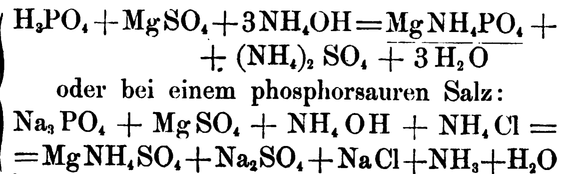
1. Eine Mischung von molybdänsaurem Ammon und verdünnter Salpetersäure, wird mit einer kleinen Menge der ursprünglichen Lösung versetzt und gelinde erwärmt:

Gelber Niederschlag = Phosphorsäure

Der Niederschlag enthält: Molybdänsäure (H_2MoO_4), Ammon, Wasser und etwas Phosphorsäure.

Die neutrale Lösung wird mit Ammoniak, Salmiak und schwefelsaurer Magnesia versetzt:

Weisser kryst. Niederschlag = Phosphorsäure



$$H_3PO_4 + MgSO_4 + 3NH_4OH = \underline{MgNH_4PO_4} + (NH_4)_2SO_4 + 3H_2O$$

oder bei einem phosphorsauren Salz:

$$Na_3PO_4 + MgSO_4 + NH_4OH + NH_4Cl = \underline{MgNH_4SO_4} + Na_2SO_4 + NaCl + NH_3 + H_2O$$

2. Die ursprüngliche, neutrale Lösung wird mit Chlorcalciumlösung versetzt.

Es entsteht ein weisser Niederschlag:

löslich in Essigsäure = Borsäure

unlöslich in Essigsäure = { Oxalsäure / Weinsäure

löslich in Kalilauge = Weinsäure.

Eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit wird in einem Schälchen mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol vermischt und diese Mischung angezündet:

Grüne Flamme = Borsäure.

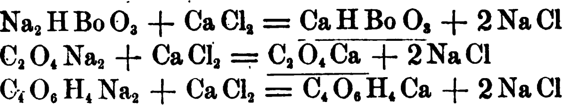
Es entsteht mit Chlorbarium kein Niederschlag:

3. Man versetzt die ursprüngliche Lösung mit etwas Salpetersäure und salpetersaurem Silber.

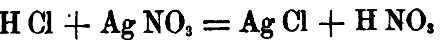
Es entsteht ein weisser, in Ammoniak leicht, weniger leicht oder schwierig löslicher Niederschlag:

Salzsäure (H Cl) als Ag Cl in Ammoniak leicht löslich.

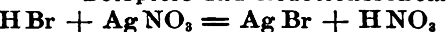
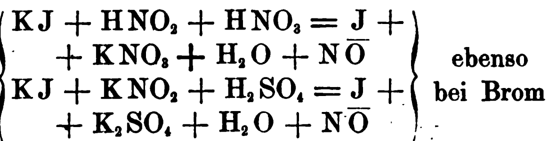
Beispiele und Reactionsschemen.



$$Na_2HBoO_3 + CaCl_2 = \underline{CaHBoO_3} + 2NaCl$$
$$C_2O_4Na_2 + CaCl_2 = \underline{C_2O_4Ca} + 2NaCl$$
$$C_4O_6H_4Na_2 + CaCl_2 = \underline{C_4O_6H_4Ca} + 2NaCl$$

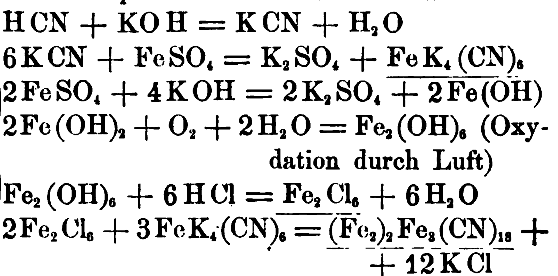


$$HCl + AgNO_3 = \underline{AgCl} + HNO_3$$

	Beispiele und Reactionsschemen.
Bromwasserstoffsäure (H Br) als Ag Br	$HBr + AgNO_3 = \underline{AgBr} + HNO_3$ 
Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) (H CN) als Ag CN	$HCN + AgNO_3 = \underline{AgCN} + HNO_3$ 
beide in Ammoniak weniger leicht löslich.	
Jodwasserstoffsäure (H J) als Ag J in Ammoniak sehr schwierig löslich.	$HJ + AgNO_3 = \underline{AgJ} + HNO_3$ 
Specielle Reactionen.	
1. Eine Probe der ursprünglichen Lösung wird mit etwas rauchender Salpetersäure (oder salpetrigsaurem Kali) Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff in einer Eprouvette geschüttelt.	 $KJ + HNO_2 + HNO_3 = \overline{J} + KNO_3 + H_2O + \overline{NO}$ $KJ + KNO_2 + H_2SO_4 = \overline{J} + K_2SO_4 + H_2O + \overline{NO}$ ebenso bei Brom
Die Schwefelkohlenstoffperle färbt sich braun } Brom Die Schwefelkohlenstoffperle färbt sich violett } Jod	Färbung des Schwefelkohlenstoffs durch das freie Brom und Jod.
Versetzt man die unter 1 angegebene Mischung anstatt mit Schwefelkohlenstoff mit dünnem Stärkekleister so färbt sich dieser gelbbraun bei Gegenwart von Brom blau „ „ „ Jod	Bildung von Brom- und Jodamylum.

2. Zur ursprünglichen Lösung setzt man Kalilauge und einige Tropfen Eisenvitriollösung. Den entstandenen grünlichen Niederschlag arbeitet man mit einem Glasstab gut durch, bis er braun geworden. Hierauf fügt man etwas verdünnte Salzsäure (bis zur sauern Reaction) zu. Es entsteht ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) = Blausäure.

Beispiele und Reactionsschemen.



$HCN + KOH = KCN + H_2O$

$6KCN + FeSO_4 = K_2SO_4 + \underline{FeK_4(CN)_6}$

$2FeSO_4 + 4KOH = 2K_2SO_4 + \underline{2Fe(OH)}$

$2Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = Fe_2(OH)_6$ (Oxydation durch Luft)

$Fe_2(OH)_6 + 6HCl = Fe_2Cl_6 + 6H_2O$

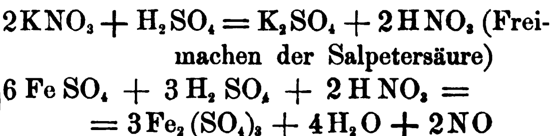
$2Fe_2Cl_6 + 3FeK_4(CN)_6 = \underline{(Fe_2)_2Fe_3(CN)_{18}} + 12KCl$

Es entsteht mit salpetersaurem Silber kein Niederschlag:

Es können alsdann noch folgende Säuren vorhanden sein:

4. Salpetersäure.

Man unterschichtet die ursprüngliche Lösung mit etwas concentrirter Schwefelsäure, indem man letztere vorsichtig an der Wand des Gefässes hinabrinnen lässt. Man bringt hierauf einen kleinen Krystall von Eisenvitriol in die Flüssigkeit. Das Entstehen anfangs violetter, später brauner Wolken, deutet auf Salpetersäure.



$2KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_3$ (Freimachen der Salpetersäure)

$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + \underline{2NO}$

Das Stickoxyd (NO) wird vom überschüssigen Eisenvitriol mit brauner, bis braunschwarzer Farbe absorbirt.

Beispiele und Reactionsschemen.

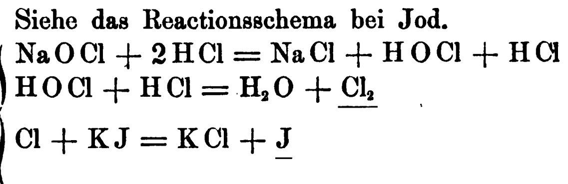
5. Salpetrige und unterchlorige Säure.

Man bringt zu einer mit dünnem Stärkekleister versetzten Lösung von Jodkalium, die mit Schwefelsäure angesäuerte ursprüngliche Lösung.

Blaue Färbung = { salpetrige Säure / unterchlorige Säure

Siehe das Reactionsschema bei Jod.

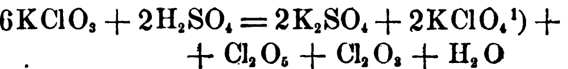
Gleichzeitig Geruch nach Chlor oder einfach beim Versetzen mit Schwefelsäure = { unterchlorige Säure



$$\left\{\begin{array}{l} NaOCl + 2HCl = NaCl + HOCl + HCl \\ HOCl + HCl = H_2O + \underline{Cl_2} \\ Cl + KJ = KCl + \underline{J} \end{array}\right.$$

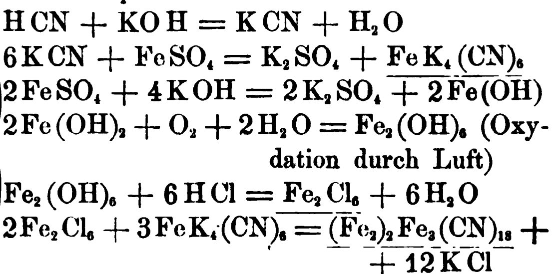
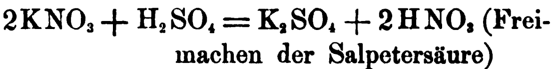
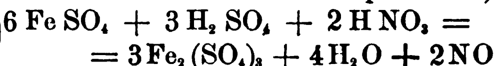
6. Chlorsäure.

Man giebt zu concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Uhrglas befindet, einige Körnchen des trockenen Salzes; unter heftiger Reaction entwickeln sich gelbe (oder grünlichgelbe) Dämpfe von Chlorsäure und Unterchlorsäure, von eigenthümlichem chlorartigem Geruch = Chlorsäure.



$$6KClO_3 + 2H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2KClO_4{}^{1)} + \\ + \underline{Cl_2O_5} + \underline{Cl_2O_3} + H_2O$$

[1]) $KClO_4$ = überchlorsaures Kalium.

	Beispiele und Reactionsschemen.
2. Zur ursprünglichen Lösung setzt man Kalilauge und einige Tropfen Eisenvitriollösung. Den entstandenen grünlichen Niederschlag arbeitet man mit einem Glasstab gut durch, bis er braun geworden. Hierauf fügt man etwas verdünnte Salzsäure (bis zur sauern Reaction) zu. Es entsteht ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) = Blausäure.	$HCN + KOH = KCN + H_2O$ $6KCN + FeSO_4 = K_2SO_4 + \underline{FeK_4(CN)_6}$ $2FeSO_4 + 4KOH = 2K_2SO_4 + \overline{2Fe(OH)}$ $2Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = Fe_2(OH)_6$ (Oxydation durch Luft) $Fe_2(OH)_6 + 6HCl = \underline{Fe_2Cl_6} + 6H_2O$ $2Fe_2Cl_6 + 3FeK_4(CN)_6 = \underline{(Fe_2)_2Fe_3(CN)_{18}} +$ $+ 12KCl$

Es entsteht mit salpetersaurem Silber kein Niederschlag:

Es können alsdann noch folgende Säuren vorhanden sein:

4. Salpetersäure.

Man unterschichtet die ursprüngliche Lösung mit etwas concentrirter Schwefelsäure, indem man letztere vorsichtig an der Wand des Gefässes hinabrinnen lässt. Man bringt hierauf einen kleinen Krystall von Eisenvitriol in die Flüssigkeit. Das Entstehen anfangs violetter, später brauner Wolken, deutet auf Salpetersäure.	$2KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_3$ (Freimachen der Salpetersäure) $6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 =$ $= 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + \underline{2NO}$ Das Stickoxyd (NO) wird vom überschüssigen Eisenvitriol mit brauner, bis braunschwarzer Farbe absorbirt.

Beispiele und Reactionsschemen.

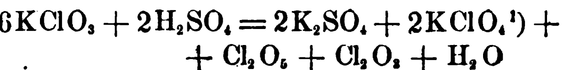
5. Salpetrige und unterchlorige Säure.

Man bringt zu einer mit dünnem Stärkekleister versetzten Lösung von Jodkalium, die mit Schwefelsäure angesäuerte ursprüngliche Lösung.

Blaue Färbung = { salpetrige Säure / unterchlorige Säure

Siehe das Reactionsschema bei Jod.

Gleichzeitig Geruch nach Chlor oder einfach beim Versetzen mit Schwefelsäure = { unterchlorige Säure



$$NaOCl + 2HCl = NaCl + HOCl + HCl$$
$$HOCl + HCl = H_2O + \underline{Cl_2}$$
$$Cl + KJ = KCl + \underline{J}$$

6. Chlorsäure.

Man giebt zu concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Uhrglas befindet, einige Körnchen des trockenen Salzes; unter heftiger Reaction entwickeln sich gelbe (oder grünlichgelbe) Dämpfe von Chlorsäure und Unterchlorsäure, von eigenthümlichem chlorartigem Geruch = Chlorsäure.

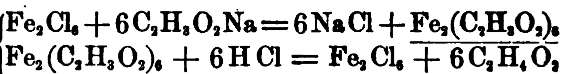
$$6KClO_3 + 2H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2KClO_4{}^{1)} + \underline{Cl_2O_6} + \underline{Cl_2O_2} + H_2O$$

[1]) $KClO_4$ = überchlorsaures Kalium.

Beispiele und Reactionsschemen.

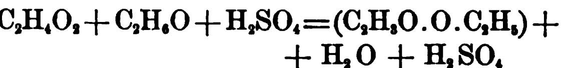
7. Essigsäure.

1. Die neutrale ursprüngliche Lösung wird mit etwas Eisenchlorid versetzt; rothe Färbung, die bei Zusatz von Salzsäure in Gelb übergeht deutet auf Essigsäure.



$$\begin{cases} Fe_2Cl_6 + 6\,C_2H_3O_2Na = 6\,NaCl + \underline{Fe_2(C_2H_3O_2)_6} \\ \overline{Fe_2(C_2H_3O_2)_6} + 6\,HCl = Fe_2Cl_6 + \overline{6\,C_2H_4O_2} \end{cases}$$

2. Man erwärmt das Salz mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol und concentrirter Schwefelsäure: Geruch nach Essigäther = Essigsäure.



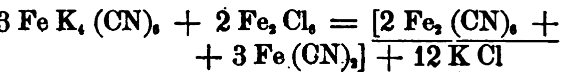
$$C_2H_4O_2 + C_2H_6O + H_2SO_4 = (C_2H_3O.O.C_2H_5) + H_2O + H_2SO_4$$

Die Schwefelsäure wirkt hier wasserentziehend.

8. Ferrocyanwasserstoffsäure.

Die ursprüngliche Lösung wird mit einigen Tropfen Salzsäure und Eisenchlorid versetzt.

Dunkelblauer Niederschlag = Ferrocyanwasserstoffsäure.



$$3\,Fe\,K_4\,(CN)_6 + 2\,Fe_2\,Cl_6 = \underline{[2\,Fe_2\,(CN)_6 + 3\,Fe\,(CN)_2]} + 12\,K\,Cl$$

9. Ferridcyanwasserstoffsäure.

Die ursprüngliche Lösung wird mit einer frisch bereiteten Lösung eines unverwitterten Krystalls von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) versetzt.

Dunkelblauer Niederschlag = Ferridcyanwasserstoffsäure.

Flammenreactionen einiger Körper.

Man taucht den Platindraht entweder in die Lösung, oder bringt das trockne Salz am Oehr desselben in die farblose Flamme. Dieselbe wird gefärbt:

Von Kupfersalzen	— smaragdgrün	besonders beim Befeuchten des trocknen Salzes mit Salzsäure.
„ Calciumsalzen	— gelbroth	
„ Strontiumsalzen	— intensiv carminroth	
„ Bariumsalzen	— gelbgrün	besonders beim Befeuchten mit Schwefelsäure.
„ Natriumsalzen	— gelb	
„ Kaliumsalzen	— violett	bei Gegenwart von Natron muss durch blaues Cobaltglas beobachtet werden.

Löthrohrproben.

Aus dem als Manuscript gedruckten Schema der qualitativen Analyse von Hlasiwetz.

a) Untersuchung der Substanz auf der Kohle für sich.

Beobachtete Erscheinung:

1. *Die Substanz schmilzt zu einer Perle, oder zieht sich in die Kohle.* Salze der Alkalien oder alkalische Erden.
2. *Die Substanz schmilzt nicht. Weisser, stark leuchtender Rückstand.* Alkalische Erden, Zinkoxyd, Kieselsäure.

Man betupft mit Cobaltlösung, und glüht neuerdings.

Die Substanz bleibt unverändert : *Baryt, Strontian, Kalk.*

Die Substanz färbt sich blau : *Thonerde* [1]).

„ „ „ „ rosenroth : *Magnesia.*

„ „ „ „ grün : *Zinkoxyd.*

3. *Die Substanz ändert in der Hitze die Farbe.*

weiss in gelb : *Zinkoxyd.*

weiss in gelbbraun : *Zinnoxyd.*

weiss in braunroth : *Bleioxyd* (schmilzt ziemlich leicht).

weiss in rothbraun : *Wismuthoxyd.*

roth in schwarz : *Quecksilberoxyd* (flüchtig).

roth in schwarz : *Eisenoxyd* (nicht flüchtig).

---

[1]) Auch Kieselsäure gibt eine schwach bläuliche Färbung.

4. *Die Substanz bläht sich auf, oder schmilzt sehr leicht, wird dann trocken, und schmilzt endlich in stärkerer Hitze zu einem Glase oder einer Perle* (Wasserabgabe von Salzen verschiedener Art).

5. *Die Substanz verknistert.*
(Mechanisch eingeschlossenes *Wasser*, welches die Krystalle sprengt. Das Entwässern und Verknistern wird, um weiter untersuchen zu können, in einem Porzellantiegel beendigt).

6. *Die Substanz entwickelt einen charakteristischen Geruch.*
Stechend, nach schwefliger Säure : *Schwefel.*
knoblauchartig : *Arsen.*

7. *Die Substanz verpufft:* chlorsaure oder salpetersaure Salze.

8. *Die Substanz verflüchtigt sich völlig.*
Mit weissem Rauch und Beschlag (Ammoniaksalze).
„ grauem „ „ „ (Quecksilberverbindungen).

9. *Die Substanz färbt die Flamme* (besonders nach dem Betupfen mit Salzsäure).
gelb : *Natron.*
zeisiggrün : *Borsäure.*
blaugrün : *Kupferoxyd.*
purpurn : *Strontian.*

10. *Die Substanz gibt einen Beschlag.* (Oxydat.-Flamme.)
weiss, nahe an der Probe, vertreibbar : *Antimon.*
weiss, entfernt, leicht flüchtig (dabei Knoblauch-Geruch): *Arsen.*
weiss, sehr nahe an der Probe, in der Hitze gelb : *Zink.*
weiss, sehr nahe an der Probe, in der Hitze schwach gelb, nicht flüchtig : *Zinn.*
lichtgelb mit weisslichen Rändern, in der Reductionsflamme flüchtig : *Blei.*

dunkelorangegelb, erkaltet lichter: *Wismuth.*
rothbraun, flüchtig : *Cadmium.*

11) *Die Substanz gibt ein Metallkorn* (Reductionsflamme).
silberweiss, leicht mit weissem Beschlag oxydirbar, spröde : *Antimon.*
grau, leicht mit gelbem Beschlag oxydirbar, dehnbar : *Blei.*
silberweiss, mit wenig Beschlag, dehnbar : *Zinn.*
grau, mit dunkelgelbem Beschlag, spröde : *Wismuth.*
weiss, ohne Beschlag : *Silber.*

b) Auf der Kohle mit Soda.

Leicht zu sichtbaren Metallkörnern reducirbar:
Oxyde des *Bleis, Antimons, Wismuths.*

Zu Metallkörnchen reducirbar, die erst sichtbar werden, wenn man die Sodaschmelze im Mörser zerreibt und mit Wasser abschlämmt:
Oxyde des *Zinns, Zinks, Kupfers, Cadmiums.*

c) Am Platindraht mit Borax.

1. *Die Perle ist gefärbt.*

Oxydationsflamme	Reductionsflamme	
blau	blau	— *Cobalt.*
blaugrün	roth	— *Kupfer.*
braungelb	bouteillengrün	— *Eisen.*
violett	grau	— *Nickel.*
violett	farblos	— *Mangan* [1]).

[1]) Eine empfindliche Manganreaction ist das Schmelzen der Substanz mit Soda auf Platinblech. Die Schmelze ist grün gefärbt.

Oxydationsflamme	Reductionsflamme	
gelbgrün	grasgrün	— *Chrom.*
gelblich	weissgrau	— *Silber.*
gelblich	„	— *Cadmium.*

2. Die übrigen Metalloxyde geben farblose oder emailartig trübe Perlen.

d) Am Platindraht mit Phosphorsalz.

Oxydationsflamme	Reductionsflamme	
blau	blau	— *Cobalt.*
grün (kalt blau)	dunkelgrün (kalt braun)	— *Kupfer.*
gelblichroth bis gelb	roth bis gelb (kalt röthlich)	— *Eisen.*
röthlich	grau	— *Nickel.*
violett	farblos	— *Mangan.*
röthlich (kalt grün)	röthlich (kalt grün)	— *Chrom.*
gelblich	weissgrau	— *Silber.*
farblos	braun	— *Cadmium.*

Träge und in geringer Menge löslich: *Kieselsäure* (Silicate).

Die Perle ist farblos, das ungelöste schwimmt als halbdurchsichtiges Scelett darin; ein Zusatz von Eisenoxyd gibt die Farbe der Eisenperle.

Proben durch Erhitzen in einer Glasröhre.

Man beobachtet:

1. *Schmelzen, Aufblähen,* Wasserabgabe. (Probe mit Lackmuspapieren.)
2. *Farbenveränderungen* (wie oben).
3. *Entwicklung von Gasen, Dämpfen.*
   Ammoniak, Untersalpetersäure (brauner Dampf) Schwefelwasserstoff, Sauerstoff (Probe mit einem glimmenden

Span), Kohlensäure, schweflige Säure; Cyan (mit violetter Flamme brennbar), Jod (violetter Dampf).

4. *Es entsteht ein Sublimat.*

Ammoniaksalze (Nachweis durch Erhitzen mit Kalk).

Quecksilber oder seine Verbindungen (durch Erhitzen mit Kalk).

Metallspiegel (Arsen).

Farblose Krystalle (Untersuchung mit der Loupe; Octaëder: arsenige Säure; Nadeln: Antimonoxyd, Chlorquecksilber).

Braune Tropfen die gelb erstarren (Schwefel).

Gelber krystallinischer Anflug (Jodquecksilber, Schwefelarsen).

Rother krystallinischer Anflug (Schwefelquecksilber).

II. Die zusammengesetzte qualitative Analyse.

Während die einfache Analyse im gegebenen Objekt nur einen Körper (ein Element oder eine Verbindung) voraussetzt, hat die zusammengesetzte ihren Untersuchungsplan so einzurichten, dass sie mehrere Körper, gleichviel ob sie nun zu einer Gruppe oder zu verschiedenen gehören, nebeneinander zu erkennen im Stande sei.

Zu diesem Zwecke hat sie nicht nur die verschiedenen Gruppen von einander zu trennen, sondern muss diese Trennung häufig auch bei den einzelnen Körpern derselben Gruppe vornehmen, um ihre Gegenwart mit Sicherheit constatiren zu können.

Dieselben allgemeinen Reagentien, die bei der einfachen Analyse zur Feststellung der Gruppe dienten, in welche der vorhandene Körper gehört, werden in der zusammengesetzten Analyse zur Trennung der einzelnen Gruppen von einander angewendet, mit dem Unterschiede jedoch, dass hier die erste und zweite Gruppe in eine Gruppe zusammengezogen wird. — Welche Cautelen hiebei in Betracht kommen und wie dann die einzelnen Körper der abgeschiedenen Gruppen erkannt werden, wird in Folgendem geschildert werden. Im Wesentlichen sind es dieselben specifischen Reactionen, welche bei der einfachen Analyse angeführt wurden, und es sei daher auf dieselben verwiesen, da sie im Nachfolgenden nur kurz erwähnt werden.

Vorprobe um in gewissen Lösungen sich rasch von der Gegenwart oder Abwesenheit des Silbers und Quecksilberoxyduls zu überzeugen.

Ein Theil der Lösung wird mit verdünnter Salzsäure versetzt.

Es entsteht ein weisser Niederschlag.

I. Gruppe.

Derselbe wird abfiltrirt, gewaschen, und in einem Becherglas mehrere Male mit Wasser ausgekocht, um eventuell niedergeschlagenes Chlorblei zu lösen. Die wässrige Lösung prüft man auf Blei mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure. Den ungelösten Theil digerirt man mit Ammoniak. Findet vollständige Lösung statt und scheidet sich aus dieser beim Ansäuern mit Salpetersäure wieder ein weisser Niederschlag aus, so ist Silber vorhanden. Wurde der weisse Niederschlag bei Digestion mit Ammoniak schwarz, so ist die Gegenwart von Quecksilberoxydul erwiesen.

Vom schwarzen Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat bis zur sauern Reaction mit Salpetersäure versetzt. Ein weisser Niederschlag giebt die Gegenwart von Silber zu erkennen.

I. In die Hauptmasse der mit Salz- oder Salpetersäure angesäuerten Lösung wird unter Erwärmen längere Zeit Schwefelwasserstoffgas eingeleitet.

Es entsteht ein Niederschlag:

I. II. und III. Gruppe.

Der Niederschlag **A** wird abfiltrirt [1]; gewaschen und Niederschlag und Filtrat **B** gesondert untersucht.

Untersuchung des Niederschlags **A**.

Es wird mit Schwefelammonium digerirt, dann filtrirt. Der Rückstand **a**, enthält die Metalle der I. und II., das Filtrat **b**, die Metalle der III. Gruppe.

Rückstand **a**.

Wird mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Die entstandene Lösung enthält die Körper der I. und II. Gruppe

[1] So oft man von einem Niederschlag abfiltrirt, hat man sich davon zu überzeugen, dass wirklich alles ausgefällt wurde, indem man die decantirte oder filtrirte Flüssigkeit mit einigen Tropfen des Fällungsmittels versetzt.

II. Die zusammengesetzte qualitative Analyse.

Während die einfache Analyse im gegebenen Objekt nur einen Körper (ein Element oder eine Verbindung) voraussetzt, hat die zusammengesetzte ihren Untersuchungsplan so einzurichten, dass sie mehrere Körper, gleichviel ob sie nun zu einer Gruppe oder zu verschiedenen gehören, nebeneinander zu erkennen im Stande sei.

Zu diesem Zwecke hat sie nicht nur die verschiedenen Gruppen von einander zu trennen, sondern muss diese Trennung häufig auch bei den einzelnen Körpern derselben Gruppe vornehmen, um ihre Gegenwart mit Sicherheit constatiren zu können.

Dieselben allgemeinen Reagentien, die bei der einfachen Analyse zur Feststellung der Gruppe dienten, in welche der vorhandene Körper gehört, werden in der zusammengesetzten Analyse zur Trennung der einzelnen Gruppen von einander angewendet, mit dem Unterschiede jedoch, dass hier die erste und zweite Gruppe in eine Gruppe zusammengezogen wird. — Welche Cautelen hiebei in Betracht kommen und wie dann die einzelnen Körper der abgeschiedenen Gruppen erkannt werden, wird in Folgendem geschildert werden. Im Wesentlichen sind es dieselben specifischen Reactionen, welche bei der einfachen Analyse angeführt wurden, und es sei daher auf dieselben verwiesen, da sie im Nachfolgenden nur kurz erwähnt werden.

Vorprobe um in gewissen Lösungen sich rasch von der Gegenwart oder Abwesenheit des Silbers und Quecksilberoxyduls zu überzeugen.

Ein Theil der Lösung wird mit verdünnter Salzsäure versetzt.

scheinen und hierauf in den Marsch'schen Apparat gebracht, oder mit schwefliger Säure gekocht und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Im letzten Falle deutet ein gelber Niederschlag auf Arsen. (Vergl. auch „Nachweis von Arsen" im gerichtl. chem. Theil.)

Der am Filter befindliche Rückstand wird sammt dem Filter getrocknet und in einem Porcellantiegel bis zur vollständigen Verbrennung des Filterpapiers erhitzt. Hierauf bringt man zu dem im Tiegel befindlichen Rückstand ein Stückchen Cyankalium, und erhitzt bis zum Glühen. — Der schwarze oder graue Rückstand wird mit Wasser abgespült, hierauf mit verdünnter Salzsäure behandelt und filtrirt.

Vom Filtrate giebt man etwas zu einer verdünnten Lösung von Sublimat (Quecksilberchlorid); entsteht ein weisser Niederschlag, so ist Zinn nachgewiesen. — Mit Schwefelwasserstoff muss das Filtrat bei Gegenwart von Zinn (Zinnoxydul) einen braunen Niederschlag geben.

Der Rückstand am Filter wird in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst. Bei Gegenwart von Antimon lässt diese Lösung, wenn man sie mit Wasser verdünnt, ein weisses Pulver fallen; mit Schwefelwasserstoff entsteht ein orangerother Niederschlag.

Untersuchung des Filtrates B.

II. Die Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium versetzt.

Es entsteht ein Niederschlag.

IV. Gruppe.

Der Niederschlag **D** wird abfiltrirt, gewaschen und dieser, sowie das Filtrat **E** gesondert untersucht.

Untersuchung des Niederschlages D.

Der Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure (1 Th. Salzsäure auf 8 Th. Wasser) gelöst. Bleibt etwas ungelöst, so besteht es aus Nickel- und Cobaltsulfid.

mit Ausnahme des Quecksilbersulfids, welches in Salpetersäure unlöslich ist.

Diesen unlöslichen Rückstand, wenn ein solcher geblieben ist, prüft man weiter, indem man ihn in Königswasser löst, die Lösung vom Wasserbade zur Trockne bringt, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und diese wässrige Lösung mit Kali versetzt. Ein gelber Niederschlag deutet auf Quecksilberoxyd.

Die vom ungelösten Quecksilbersulfid abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt. Entsteht ein weisser Niederschlag, so ist Silber nachgewiesen. Der abfiltrirte Niederschlag muss sich in Ammoniak lösen.

Die vom gefällten Silber abfiltrirte Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Entsteht ein weisser Niederschlag, so ist Blei nachgewiesen.

Die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit wird gekocht bis weisse Dämpfe von Schwefelsäure auftreten und dann mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Entsteht ein weisser Niederschlag, so rührt er von Wismuth her.

Färbt sich die Flüssigkeit bei Ammonzusatz gleichzeitig azurblau, so ist Kupfer nachgewiesen. — Diese Lösung wird mit Schwefelwasserstoff versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und mit einer Lösung von Cyankalium digerirt. Schwefelkupfer geht in Lösung, während rein gelbes Cadmiumsulfid zurückbleibt.

Filtrat b.

Wird am Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einem Gemisch von trockner Soda und salpetersaurem Natrium verrieben, in einen Porcellantiegel gebracht und geschmolzen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser gekocht und filtrirt.

Das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt wird so lange erwärmt, bis dichte weisse Dämpfe von Schwefelsäure er-

und das Filtrat mit Essigsäure und Chlorcalciumlösung versetzt. Ein Niederschlag lässt Oxalsäure erkennen.

Die mit essigsaurem Natron gemischte und vom entstandenen Niederschlag abfiltrirte Lösung wird längere Zeit im Sieden erhalten. — Entsteht ein Niederschlag, so wird er abfiltrirt, gewaschen und mit Schwefelammonium übergossen. Diese Mischung wird, falls ein schwarzer Niederschlag entstanden war, welcher dann auf Eisen deutet, wieder filtrirt und das Filtrat mit schwefelsaurer Magnesia und Salmiak gemischt. Ein weisser Niederschlag lässt die Anwesenheit von Phosphorsäure erkennen.

Die von dem beim Sieden entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird auf alkalische Erden geprüft (s. einfache qualitative Analyse).

Untersuchung des Filtrats.

Das Filtrat wird mit Schwefelammonium versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, in Salzsäure gelöst, und diese Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Vom entstandenen Niederschlag wird abfiltrirt; derselbe besteht aus Manganoxydhydrat, während das Filtrat Zink-Natriumhydroxyd enthält.

Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt. Ein fleischfarbiger Niederschlag deutet auf Mangan. —

Ins Filtrat wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ein weisser Niederschlag deutet auf Zink.

Untersuchung des Filtrates E.

Die Flüssigkeit wird bis zur schwach saueren Reaction mit Salzsäure versetzt und so lange erwärmt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht und hierauf vom abgeschiedenen und zusammengeballten Schwefel abfiltrirt.

Dieses Ungelöste wird abfiltrirt, gewaschen und in Königswasser (3 Th. Salzsäure, 1 Th. Salpetersäure) gelöst. Die Königswasserlösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser und Essigsäure gelöst und mit einer ziemlichen Menge von salpetrigsaurem Kali versetzt. Ein gelber Niederschlag deutet auf Cobalt. Von diesem wird abfiltrirt und das Filtrat mit Kalilauge versetzt. Ein hellgrüner Niederschlag lässt die Gegenwart von Nickel erkennen. — Die vom Nickel- und Cobaltsulfid abfiltrirte salzsaure Lösung wird mit einem Kryställchen von chlorsaurem Kali längere Zeit gekocht (um Eisenoxydal in Oxyd zu verwandeln) und hierauf mit etwas Salmiak und Ammoniak in Ueberschuss versetzt.

Der entstandene Niederschlag (er enthält Thonerde, Eisen, Chrom, Phosphate und Oxalate) wird abfiltrirt und dieser, sowie das Filtrat (enthaltend Zink und Mangan), gesondert untersucht.

Untersuchung des Niederschlags.

Derselbe wird in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Vom ungelösten (Eisen, Phosphate und Oxalate) wird abfiltrirt und das Filtrat längere Zeit gekocht. Das Chromoxydhydrat fällt hiebei vollständig aus. Von diesem (welches durch Schmelzen mit Soda und Salpeter weiter geprüft werden kann, s. einfache Analyse) wird abfiltrirt und das Filtrat mit Salmiak versetzt; ein weisser Niederschlag deutet auf Thonerde.

Der in Kalilauge unlösliche Rückstand (Eisen, Phorphate, Oxalate) wird in Salzsäure gelöst und mit vielem essigsaurem Natrium gemischt. Ein Niederschlag lässt ein Erdalkalioxalat erkennen. Zum Nachweis der Oxalsäure wird der Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von ohlensaurem Natrium längere Zeit gesotten, dann filtrirt

und das Filtrat mit Essigsäure und Chlorcalciumlösung versetzt. Ein Niederschlag lässt Oxalsäure erkennen.

Die mit essigsaurem Natron gemischte und vom entstandenen Niederschlag abfiltrirte Lösung wird längere Zeit im Sieden erhalten. — Entsteht ein Niederschlag, so wird er abfiltrirt, gewaschen und mit Schwefelammonium übergossen. Diese Mischung wird, falls ein schwarzer Niederschlag entstanden war, welcher dann auf Eisen deutet, wieder filtrirt und das Filtrat mit schwefelsaurer Magnesia und Salmiak gemischt. Ein weisser Niederschlag lässt die Anwesenheit von Phosphorsäure erkennen.

Die von dem beim Sieden entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird auf alkalische Erden geprüft (s. einfache qualitative Analyse).

Untersuchung des Filtrats.

Das Filtrat wird mit Schwefelammonium versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, in Salzsäure gelöst, und diese Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Vom entstandenen Niederschlag wird abfiltrirt; derselbe besteht aus Manganoxydhydrat, während das Filtrat Zink-Natriumhydroxyd enthält.

Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt. Ein fleischfarbiger Niederschlag deutet auf Mangan. —

Ins Filtrat wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ein weisser Niederschlag deutet auf Zink.

Untersuchung des Filtrates E.

Die Flüssigkeit wird bis zur schwach saueren Reaction mit Salzsäure versetzt und so lange erwärmt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht und hierauf vom abgeschiedenen und zusammengeballten Schwefel abfiltrirt.

III. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit kohlensaurem Ammon versetzt.

Es entsteht ein Niederschlag.

V. Gruppe mit Ausnahme des Magnesiums.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und in verd. Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung hierauf zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit warmem Alkohol ausgezogen.

Chlorbarium bleibt ungelöst. Es wird mit Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung mit Schwefelsäure versetzt. Ein weisser in Salzsäure unlöslicher Niederschlag deutet auf Barium.

Der alcoholische Auszug wird filtrirt, aus dem Filtrate durch Erwärmen der Alcohol weggeschafft, hierauf mit Wasser verdünnt und mit etwas Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt, um etwa gelöste Spuren von Barium zu entfernen und wieder filtrirt.

Das Filtrat wird mit verdünntem schwefelsaurem Natron versetzt. Ein sogleich oder nach einiger Zeit entstehender Niederschlag deutet auf Strontium.

Von diesem Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat mit oxalsaurem Ammon versetzt. Ein weisser Niederschlag giebt die Anwesenheit von Calcium zu erkennen.

Die vom Niederschlage mit kohlensaurem Ammon abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Magnesia und die

VI. Gruppe Magnesium.

Um etwa gelöst gebliebenes Barium, Strontium und Calcium zu entfernen, wird die Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure und dann mit oxalsaurem Ammon versetzt.

Von dem etwa entstehenden Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt und gekocht,

bis dicke, weisse Dämpfe von Schwefelsäure auftreten, und hierauf mit essigsaurem Barium versetzt. Vom entstandenen Niederschlag (schwefelsaures Barium) wird abfiltrirt und das Filtrat, welches nun die Magnesia- und Alkalimetalle als essigsaure Salze enthält, eingedampft und geglüht, um die Alkalimetalle in Carbonate, das Magnesium in Oxyd zu verwandeln. Der Rückstand wird mit Wasser übergossen und dann filtrirt. Der Rückstand besteht aus Magnesiumoxyd und Bariumcarbonat, das Filtrat enthält die kohlensauren Alkalien. —

Der Rückstand wird mit verd. Schwefelsäure übergossen. Es löst sich das Magnesium und wird mit Ammoniak, Salmiak und phosphorsaurem Natrium nachgewiesen, mit denen es einen weissen krystallinischen Niederschlag giebt. —

Das Filtrat wird mit Salzsäure neutralisirt und mit Alkohol und Platinchlorid versetzt. Ein gelber Niederschlag zeigt Kalium an.

Vom gelben Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und geglüht. Der Rückstand wird mit Wasser ausgesogen und in der wässrigen Lösung das Natrium durch die gelbe Flammenfärbung nachgewiesen. (Der in Wasser unlösliche Theil ist metallisches Platin). —

Wie schon in der „einfachen Analyse" angegeben wurde, muss das Ammonium in der ursprünglichen Substanz nachgewiesen werden. (S. dort.)

Eine Uebersicht des Ganges und der Reactionsproducte bei der zusammengesetzten qualitativen Analyse findet sich in einer eigenenen Tabelle am Schlusse dieses Buches.

Untersuchung jener Substanzen welche von Säuren nicht gelöst werden.

Diese können enthalten: Schwefelsaure alkalische Erden, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber, ferner gewisse Oxyde, z. B. Zinnoxyd, Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd, die durch Glühen unlöslich wurden, endlich gewisse Silicate (s. deren Analyse im nächsten Capitel) und Ferro-Ferridcyanverbindungen, welche durch Säuren häufig nur unvollständig gelöst werden.

Um sich vorerst zu überzeugen, ob Metalle vorhanden sind, übergiesst man das zu untersuchende Object mit Schwefelammonium. Wird es schwarz, so ist auf Metalle Rücksicht zu nehmen, im entgegengesetzten Falle hat man entweder schwefelsaure alkalische Erden oder Silicate.

Die Probe hat sich mit Schwefelammonium nicht geschwärzt:

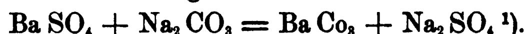
Man zerreibt den Körper zu einem feinen Pulver, fügt etwas Wasser hinzu und kocht es dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium eine Stunde lang, unter fortwährendem Ersatze des verdampfenden Wassers[1]). Hierauf filtrirt man ab. Der Rückstand enthält die alkalischen Erden als kohlensaure Verbindungen. Er wird in Salzsäure gelöst und diese Lösung nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema untersucht.

Das alkalische Filtrat enthält die Schwefelsäure, welche nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf die gewöhnliche Weise erkannt wird.

---

[1]) Die Substanz kann auch mit der dreifachen Menge Soda geschmolzen werden. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und wie folgt weiter untersucht.

Die Zersetzungsgleichung beim Kochen mit kohlensaurem Natrium ist folgende:



$$Ba\,SO_4 + Na_2\,CO_3 = Ba\,Co_3 + Na_2\,SO_4$$ [1]).

Die Probe hat sich mit Schwefelammonium geschwärzt:

Man kocht die fein zerriebene Substanz anhaltend mit Kalilauge, verdünnt hierauf mit Wasser und filtrirt. — Der Rückstand enthält die unzersetzten, schwefelsauren, alkalischen Erden (wenn solche gleichzeitig vorhanden waren) und Silber. Dieser Rückstand wird mit Salpetersäure übergossen und wieder filtrirt. Im Filtrate wird dann das Silber auf die gewöhnliche Weise erkannt. — Der in Salpetersäure unlösliche Theil wird, wie vorhin, durch Kochen oder Schmelzen mit Soda zersetzt.

Im alkalischen Filtrat ist das Blei enthalten (da basische Bleisalze in Kalilauge löslich sind) und wird mit Schwefelwasserstoff oder verd. Schwefelsäure nachgewiesen.

Auch die unlöslichen Ferro-Ferridcyanverbindungen werden beim Kochen mit starker Kalilauge zersetzt, man thut aber gut, auch noch etwas Soda hinzuzufügen. Wird dann die gekochte Mischung filtrirt, so enthält das Filtrat die Ferro- oder Ferridcyanwasserstoffsäure als Alkali-Verbindung und kann ohne weiters nachgewiesen werden. (S. einfache Analyse, Säuren.)

Der Rückstand enthält diejenigen Metalle (als Carbonate und Hydroxyde), welche früher mit den genannten Säuren verbunden waren.

Untersuchung der Silicate.

Man unterscheidet erstens durch Säuren aufschliessbare, zweitens durch Säuren nicht aufschliessbare Silicate.

---

[1]) Auch die früher genannten Oxyde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Thonerde (Aluminiumoxyd) werden durch Schmelzen mit Soda löslich gemacht und dann wie gewöhnlich nachgewiesen.

Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure erkennt man sehr bald, in welche Categorie das zu untersuchende Silicat gehört.

Hat es sich vollkommen gelöst, so wird die Lösung mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt. (Sie muss sich in Kalilauge wieder lösen.) Das Filtrat wird nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema untersucht.

Löst sich das Silicat nicht, so wird es mit 3 Theilen Soda unter Zusatz von 1 Theil Borax oder kohlensauren Kali's im Platintiegel geschmolzen. Nach dem Erkalten bringt man die Schmelze in eine Porzellanschale, löst sie in Salzsäure, dampft die Lösung zur Trockne ein, befeuchtet den Rückstand mit etwas Salzsäure und fügt nach einiger Zeit Wasser hinzu. Hiedurch wird die Kieselsäure ausgeschieden. Sie wird abfiltrirt und das Filtrat nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema untersucht. — Die Kieselsäure muss sich in Kali lösen. (S. auch die Löthrohrproben.)

Specieller Theil.

Medicinalpolizeilich chemische Untersuchungen.

I.

Nahrungs- und Genussmittel.

I. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel.

1. Fleisch.

Obwohl die Untersuchung der Fleischsorten nur zum geringsten Theil mit chemischen Hülfsmitteln ausgeführt wird, so erheischt es doch die besondere Wichtigkeit dieser Nahrungsmittel, sie nicht mit Stillschweigen zu übergehen.

Die Untersuchung des Fleisches kann nur dann sichere Resultate ergeben, wenn sie alsbald nach dem Schlachten des Thieres vorgenommen wird.

Man unterscheidet zunächst gewöhnlich weisses und rothes Fleisch. Weisses Fleisch (hellfärbiges) liefern: Hühner, Tauben, Kälber, Fische; rothes liefern: Rind, Schaf, Wildpret.

Als gesundheitsschädlich, oder gar giftig, erweist sich altes verdorbenes Fleisch, das Fleisch kranker Thiere, das Fleisch solcher Vögel, denen giftige Substanzen als Nahrung dienten [1]), ferner finniges Rinder- und Schweinefleisch (Ursachen der Bandwurmbildung), endlich trichinöses Schweinefleisch.

---

[1]) Es sind manche Gifte bekannt die von Hühnern ohne Schaden genommen werden können, während sie bei Menschen Vergiftungsanfälle hervorrufen können, z. B. das Cantharidin.

Bei der Untersuchung des Fleisches ist Rücksicht zu nehmen auf Farbe, Geruch, auf den Zustand der verschiedenen Organe des Thieres, namentlich des Bauch- und Brustfells. Um den Untersucher zu täuschen, werden oft von Bauch- und Brustfell krankhafte Producte abgeschabt und abgekratzt. Um dem Fleische das schlaffe Ansehen zu benehmen, wird es von den Schlächtern oft aufgeblasen.

Bei der Fleischbeschau ist ferner die Temperatur bei der es aufbewahrt wurde und ihr Einfluss auf das Fleisch zu beachten, so ist z. B. das Fleisch eines wassersüchtigen Thieres in der Kälte von fast normalem Aussehen, während es bei gewöhnlicher Temperatur blass, schlaff und wässrig wird. Ein gesundes Fleisch ist weder rosafarben, noch blass oder dunkelpurpurfarben. Der Durchschnitt ist marmorirt-adrig. Das Fettgewebe ist hart und fest, nie feucht, während es im kranken Fleische weich, wässrig, gallertig ist. Das gesunde Fleisch fühlt sich bei Druck mit dem Finger fest und elastisch an, das kranke Fleisch ist weich, oft wässrig. Das Serum welches daraus ausfliesst ist auch wässrig. Das gesunde Fleisch hat einen nur schwachen, nicht unangenehmen, das kranke dagegen einen unangenehmen, oft cadaverösen Geruch, der besonders hervortritt, wenn man das Messer, mit dem man es schneiden will, vorher mit heissem Wasser übergiesst. Gesundes Fleisch verliert beim Trocknen bei 104° C. ungefähr 70 Procent an Gewicht, krankes oft 80 und noch mehr.

Der Saft des gesunden Fleisches reagirt *schwach sauer*, krankes oft alkalisch.

Die Muskelfasern eines gesunden Fleisches erscheinen unter dem Mikroskop deutlich begränzt und deutlich quergestreift. Bei krankem Fleisch beobachtet man häufig, dass die Querstreifung wenig hervortritt. Die Muskelfasern eines solchen Fleisches sind auch häufig mit gewissen pilzartigen

Körpern — Psorospermien — besetzt. (Siehe auch weiter unten über Psorospermien.)

Von den gebräuchlicheren Fleischsorten sollen hier hervorgehoben werden:

Das Rindfleisch. Das Fleisch eines Rindes, das in einem Anfalle von Bläh- oder Trommelsucht geschlachtet wurde, soll an einem eigenthümlichen Geruch nach gährendem Malz oder einem säuerlichen Geruch erkannt werden können. — Das Fleisch durch Stoss und Schlag, oder durch Ueberanstrengung malträtirter Rinder, hat einen starken Geruch; oft findet man bei solchen Thieren an den serösen Häuten und in den Gelenken Blutaustritte, in den Muskeln Blutanhäufungen und Eiterhöhlen.

Das Fleisch perlsüchtiger (tuberculöser, syphilitischer) Rinder ist blass und fest, enthält sehr wenig Fett, das Gekröse und Netz perlsüchtiger Rinder ist auch äusserst fettarm. In und auf den Organen (Niere, Leber, Lunge, Brustfell, Bauchfell etc.) findet man einzeln oder in Gruppen stehende hirsekorngrosse Knötchen.

Das Fleisch der an Milzbrand erkrankten Rinder nimmt einen widrigen, deutlich ammoniakalischen Geruch an. Das Zellgewebe enthält eine gelbliche Flüssigkeit und hie und da finden sich im Fleische schwärzliche brandige Flecke. Die Milz ist dunkel gefärbt, im Innern fast schwarz und erfüllt mit schwarzem schäumendem Blut.

Das Fleisch von Thieren, die an Rinderpest, Typhus erkrankten, ist oft dunkelbraun.

Im Rindfleisch und Schweinefleisch findet sich oft die sogenannte Schweinsfinne (Cysticercus cellulosae), aus der sich im Verdauungstracte des Menschen der Bandwurm entwickelt. Sie bildet eine hirsekorn- bis über erbsengrosse, elliptische, weisse Blase mit einem viereckigen Kopfe, welchen sie hervorstrecken und wieder in die Blase zurückziehen kann. Der Kopf trägt einen doppelten Hakenkranz.

Das Schweinefleisch muss stets einer optischen Prüfung unterzogen werden, auch wenn das Aussehen desselben sonst normal wäre. — Man hat hier, wie schon oben bemerkt, auf Finnen, ferner auf Trichinen Rücksicht zu nehmen. Zur mikroskopischen Prüfung nimmt man am besten das Zwerchfell, Kehlkopf- und Augenmuskeln, auch Nackenmuskeln und Muskeln des Hintertheils, weil diese von den Trichinen bevorzugt werden und verwendet die-

Fig. 5.



jenigen Partieen, die den sehnigen Ansätzen am nächsten sind. Man findet sie dort angehäuft aus dem Grunde, weil die Sehne der Wanderung der Muskeltrichinen ein Ziel setzt.

Man hat bei der Fleischbeschau auch die Därme des geschlachteten Thieres u. z. auf Darmtrichinen zu untersuchen. Diese entwickeln sich aus den Muskeltrichinen, wenn trichinöses Fleisch genossen wird. Die eingekapselte Muskeltrichine wird nämlich im Darme des neuen Wirthes frei und entwickelt sich dann zur geschlechtsreifen Trichine

(Darmtrichine). Diese gebärt lebendige Junge, welche alsbald ihre Wanderung nach den Muskeln beginnen.

Zur mikroskopischen Prüfung schneidet man aus den Muskeln, der Faserung parallel, dünne Scheiben (mit einer krummen Scheere), zerfasert sie auf dem Objectträger mit Präparirnadeln, fügt, wenn das Object zu trocken wäre, einen Tropfen Wasser oder verdünnte Kalilauge hinzu, presst ein starkes Deckglas darauf, um eine möglichst dünne Scheibe zu bekommen und betrachtet es erst bei schwacher Vergrösserung. Man sieht nun entweder freiliegende, spiralig gewundene Würmer (Fig. 5), oder solche in einer eiförmigen, citronenförmigen Kapsel (Fig. 6), oder aber man sieht nur eine undurchsichtige ovale Kapsel, wenn selbe schon verkalkt ist. Um eine solche verkalkte Kapsel durchsichtig zu machen, wird die Fleischprobe einige Zeit in verdünnter Essigsäure liegen gelassen, oder die Probe am Objectträger mit verdünnter Essigsäure versetzt, wenn früher nicht Kalilauge, sondern Wasser zur Befeuchtung verwendet wurde. Hat man wurmförmige Körper gesehen, so prüft man nun mit stärkerer Vergrösserung, um sicher zu sein, dass man es nicht etwa mit zufällig spiralig gewundenen Muskelfasern, Gespinnstfasern etc., oder mit Psorospermien zu thun hat. — Die Psorospermien, auch Miescher'sche oder Rainey'sche Körperchen genannt, sind vegetabilische, wahrscheinlich zu den Schleimpilzen gehörige Gebilde. Sie bilden längliche, abgerundete Schläuche, bestehen aus einer structurlosen Membran und sind mit einer körnigen Masse angefüllt. Zerdrückt man sie am Objectglas, so treten diese Körner sämmtlich aus ihrer Hülle. Die Schläuche sind viel grösser (5—15 Mal) als Muskeltrichinen und kommen manchmal ähnlich ge-

Fig. 6.



wunden vor wie letztere. Man erkennt sie schon sehr gut mit freiem Auge. Ein mit ihnen durchsetztes Fleisch ist weich, grau gestreift und missfärbig. Sie gelten übrigens für nicht gesundheitsschädlich. Bei stärkerer Vergrösserung erkennt man nun deutlich, ob der spiralig gewundene Körper ein Wurm ist, an der Ringelung des Körpers, an dem verjüngten Kopf- und dickeren Schwanzende, an der Grösse des Körpers (die Muskeltrichine ist 0.7 bis 1 Millimeter lang).

Die Darmtrichine findet man meistens gestreckt gelagert, nicht spiralig wie die Muskeltrichine. Die weibliche Darmtrichine hat eine Länge von 1—3, die männliche von 0.8—1.5 Millimetern. Die Embryonen erreichen eine Länge von 0.08 bis 0.13 Millimetern.

Fleischspeisen können natürlich auch die Träger von in verbrecherischer Absicht oder zufällig beigemengten Giften sein; zu letztern wären zu rechnen der Grünspan (essigsaures oder kohlensaures Kupfer), oder die mit dem Namen putride oder septische Gifte belegten, nicht näher gekannten Körper. — Letztere sollen sich häufig gewissen Alkaloiden ähnlich verhalten; manche wollen es schon in reinem Zustande gesehen haben und nennen es Septicin. Hieher wäre das sogenannte Wurstgift zu zählen. — Ueber die Untersuchung auf Gifte siehe im Abschnitt: „Gerichtlich-chemische Untersuchungen“.

2. Mehl.

Chemische Charakteristik.

Die Getreidefrucht besteht aus einem weissen Kern, der vorzüglich Stärkemehl enthält und aus dem Pericarpium, welches aus drei Schichten besteht. Der Kern liefert das Mehl, das Pericarpium die Kleie. Die innern zwei Schichten des Pericarpiums sind reich an Eiweisskörpern und phosphorsauren Salzen. Das Pericarpium enthält auch Fett und

ausser den phosphorsauren Salzen noch andere anorganische Verbindungen, ihre Gesammtsumme stellt die Aschenmenge des Mehles dar.

Die stickstofffreien organischen Bestandtheile des Mehls sind: Cellulose, Stärkemehl, Dextrin, Zucker und Fette. Die stickstoffhaltigen: Kleber (Pflanzenfibrin, Casein, Albumin) und Leim.

Die anorganischen Bestandtheile sind: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, gebunden an: Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor und Kieselsäure.

Chemische und optische Untersuchung.

Je stärkereicher das Mehl ist und je sorgfältiger es von der Kleie befreit ist, desto weisser wird dasselbe sein. Es ist daher begreiflich, dass von der Farbe allein kein sicherer Schluss auf die Güte und Reinheit des betreffenden Mehls möglich ist, da eine etwas grössere Menge von Kleie noch keineswegs als Verunreinigung des Mehls aufgefasst werden kann. Im Allgemeinen lassen sich an die äussere Beschaffenheit eines guten Mehles folgende Anforderungen stellen:

Gutes Mehl muss gelblich weiss, nicht bläulich oder röthlich weiss sein, sich zwischen den Fingern trocken, sanft aber doch körnig anfühlen lassen und keine Klümpchen enthalten. Eine grössere Portion in der Hand zusammengeballt, muss ein eigenthümliches, knirschendes Geräusch geben und beim Aufhören des Druckes wieder auseinander fallen. Der eigenthümliche Mehlgeruch muss vorhanden und nicht unangenehm und dumpfig sein. Der Geschmack muss süsslich, darf durchaus nicht säuerlich oder gar ekelhaft bitter sein. Im Schlunde darf kein scharfes, kratzendes Gefühl zurückbleiben. Das Mehl darf zwischen den Zähnen nicht knirschen (Sandgehalt).

Bei der Untersuchung des Mehls hat man gewöhnlich folgende Fragen zu beantworten:

1. Ist das Mehl verdorben oder aus verdorbenem Getreide bereitet?

2. Enthält es gesundheitsschädliche Beimengungen, die von gewissen typischen Krankheiten des Getreides parasitärer Natur herrühren, oder sonst Beimengungen schädlicher Getreidearten?

3. Ist das Mehl mit fremdartigen, mineralischen Stoffen verfälscht?

Von untergeordneterer Bedeutung für unsere Zwecke sind die Fragen: Ob das Mehl mit stärkehaltigen Samen anderer (nicht giftiger) Pflanzen verfälscht ist? Wie viel Kleie das Mehl enthält? Wir werden auf dieselben auch nicht näher eingehen.

1. Ist das Mehl verdorben oder aus verdorbenem Getreide bereitet?

Zunächst kommt hier die Feuchtigkeit in Betracht. Wird das Mehl aus unvollkommen getrocknetem oder angefeuchtetem Getreide bereitet, oder wird es an einem feuchten Orte aufbewahrt, so kann es 20 bis 25 Procent Wasser enthalten. Abgesehen davon, dass ein solches Mehl in einer bestimmten Gewichtsmenge weit weniger Nährsubstanzen enthält, als ein trockenes, ist es noch vielfach der Verderbniss ausgesetzt, dem Dumpfig- und Säuerlichwerden. — Wird ein solches Mehl auch längere Zeit bei 40—50 ° R. getrocknet, so steht es noch immer dem guten Mehle weit nach, da es sehr leicht ja mit Begierde wieder Wasser anzieht. — Der Wassergehalt eines Mehls lässt sich sehr genau bestimmen, wenn man 10 bis 50 Gramm desselben in eine mit Filtrirpapier bedeckte Porcellanschale bringt, dann bei 100 ° C. so lange trocknet, bis nach öfterem Wägen kein Gewichtsverlust mehr zu constatiren ist, was

in 1 bis 2 Stunden geschehen dürfte. — Der Gewichtsverlust ist natürlich die im Mehle vorhanden gewesene Wassermenge, die man nun auf 100 Theile Mehl berechnet. Haben z. B. 50 Gramm Mehl 10 Gramm an Gewicht verloren, so verlieren 100 Gramm 20 Gramm. Das Mehl enthält also 20 Procent Wasser. —

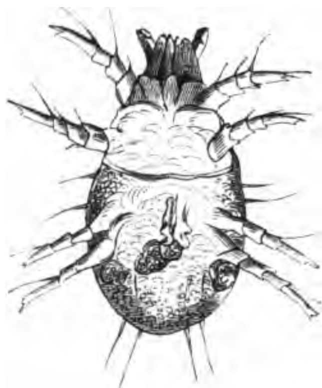
Gutes Mehl soll nicht über 10 Prozent Wasser enthalten. War das zu untersuchende Mehl früher künstlich getrocknet, so beträgt der Gewichtsverlust höchstens 6 Procent.

Ist das Mehl aus verdorbenem (z. B. aus gekeimtem) Getreide bereitet, so kann es das Ansehen, ja alle physikalischen Eigenschaften und den süsslichen Geschmack eines guten Mehls haben, trotzdem lässt sich jedoch daraus kein Backwerk bereiten, denn in diesem sowohl als auch in dem durch Feuchtigkeit verdorbenen oder in einem durch zu starke Reibung zwischen den Mühlsteinen erhitzten Mehl erleiden die Mehlbestandtheile, namentlich der Kleber, nachtheilige Veränderungen. — Der Kleber giebt also überhaupt ein sehr gutes Mittel ab, die Qualität des Mehls zu untersuchen. Man untersucht ihn auf folgende Weise: Man bereitet aus etwa 10 Gramm Mehl mit etwas kaltem Wasser einen mässig dichten Teig, welchen man zwischen den Fingern knetet und zieht. Je weniger elastisch und zähe der Teig ist, von um so geringerer Qualität ist das Mehl, da die Zähigkeit und Elasticität des Teiges von der Menge und Güte des Klebers abhängt. — Den Teig knetet man unter Wasser längere Zeit, wenn man den Kleber rein darstellen will, die trübe Flüssigkeit enthält dann die Stärke und viele Salze, der Kleber bleibt als zähe Masse unverändert (ungelöst). — Der aus verdorbenem Mehl abgeschiedene Kleber ist gewöhnlich dunkler, als derjenige aus gutem Mehl. — So ist der aus gutem Weizenmehl bereitete semmelgelb, der aus verdorbenem viel dunkler, fast braun; oft riecht er auch unangenehm. —

Lässt sich der Kleber durch einfaches Kneten unter Wasser nicht rein gewinnen, wie das z. B. bei Roggen- oder Gerstenmehl der Fall ist, so versetzt man das Mehl in der Kälte mit einer circa 12procentigen Essigsäure und lässt es längere Zeit stehen. — Die Essigsäure löst den Kleber und lässt das Stärkemehl unberührt. — Die Flüssigkeit wird nun filtrirt; die essigsaure Lösung enthält den Kleber, der beim Neutralisiren der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron abgeschieden wird. Nun seiht man die Flüssigkeit durch ein Leinwandläppchen, presst den zurückbleibenden Kleber gut ab, trocknet denselben und wägt. —

Schlechtes, verdorbenes Mehl enthält auffallend wenig Kleber. Im Durchschnitt enthalten in 1000 Theilen an Eiweissstoffen: Weizen 135, Gerste 123, Roggen 107, Hafer 90, Mais 79, Reis 51 Theile.

Fig. 7.



Acarus farinae.

Häufig findet man im verdorbenen Mehle lebende oder abgestorbene Thiere. Vorzugsweise zu nennen: Die Mehlmilbe, Fig. 7 (Acarus farinae), kommt in Mehlen vor, die an nicht hinreichend luftigen Orten aufbewahrt wurden, oder schon früher feucht waren. Die Mehlmilbe wird mit dem Mikroscop sehr leicht erkannt. Sie vermehrt sich ungemein rasch und man findet oft, dass auf 10 Stärkemehlkügelchen eine Milbe kommt. Ein milbiges (auch mithiges genannt) Mehl schmeckt bitter; — gesundheitsschädlich ist ein solches Mehl nicht.

Die Weizenschlängelchen, Getreidevibrionen (Vibrio tritici) entstehen schon im Weizenkorn, wenn dasselbe

nach dem Mähen noch längere Zeit am Felde liegen bleibt und starkem Witterungswechsel ausgesetzt ist. Die Gegenwart dieser Thierchen bewirkt keine merkliche Aenderung im Geschmack des Mehls, sie sind mit dem Mikroscop gleichfalls leicht zu entdecken.

Der Mehlwurm, die Larve des Mehlkäfers oder Müllers (Tenebrio molitor), ist mit freiem Auge sehr gut erkennbar, ja er erreicht oft die Länge von 2—2.5 Ctm. Wird als Vogelfutter sogar gezüchtet. — Durch Absieben des Mehls lassen sich die Mehlwürmer leicht entfernen.

2. Enthält das Mehl gesundheitsschädliche Beimengungen, die von gewissen typischen Krankheiten des Getreides, parasitärer Natur, herrühren, oder sonst Beimengungen schädlicher Getreidearten?

Flugbrand oder Russbrandsporen (Ustilago Carbo Tulasne) sind schon bei schwacher Vergrösserung zu erkennen. Sie bilden einen schwärzlichen Staub. Sie kommen im Mehl selten vor.

Schmierbrand oder Steinbrandsporen (Tilletia Caries Tulasne) machen das Mehl oder den Mehlteig missfärbig und übelriechend. Sie erscheinen schon bei schwacher Vergrösserung als schwarze, kugel- oder linsenförmige Körperchen.

Mutterkorn (Secale cornutum) ist ein Mittelzustand der Claviceps purpurea Tulasne. Es tritt in feuchten Jahren oft in grosser Menge in den Fruchtähren des Roggens auf. Wird es vor dem Mahlen nicht entfernt, so gelangt es ins Mehl und Brod und erzeugt, wenn seine Menge bis 1 Procent beträgt, die Kriebelkrankheit (Ergotismus). Das wirksame Princip des Mutterkorns (Ergotin), ist in reinem Zustande noch nicht genügend bekannt, von einer Abscheidung desselben behufs näherer Prüfung kann also nicht

die Rede sein. — Man prüft ein Mehl auf einen etwaigen Gehalt auf Mutterkorn auf folgende Weise:

1. Man giebt etwa 20—25 CCm. offic. Kalilauge in eine weite Eprouvette, trägt unter Schütteln von dem zu untersuchenden Mehle so viel ein, dass sich ein dicker Brei bildet und senkt die Eprouvette kurze Zeit in heisses Wasser. War Mutterkorn in ansehnlicher Menge zugegen, 1 bis 2 Procent, so lässt sich deutlich ein Geruch nach Häringslake wahrnehmen; dieser Geruch rührt von einem Gehalt des Mutterkorns an Trimethylamin her. — Tritt dieser Geruch nach Häringslake nicht auf, so kann man annehmen, dass keine grösseren Mengen Mutterkorns zugegen sind; hingegen beweist das Auftreten dieses Geruchs durchaus nicht unzweifelhaft die Gegenwart von Secale cornutum, da das nach Häringen riechende, übrigens nicht giftige Trimethylamin, ein in Pflanzen und Thierkörpern sehr verbreiteter Stoff ist.

2) Weitern Anhaltspunkt giebt die eigenthümliche rothbraune Farbe, welche mutterkornhaltiges Roggenmehl darbietet, wenn es in einem weissen Porcellanschälchen mit reinem Wasser zu einem Brei angerührt wird. Reines Roggenmehl giebt unter gleichen Verhältnissen einen rein weissen Brei.

3) Im Mutterkorn ist ein violetter Farbstoff enthalten, der durch Alkalien dunkler, durch Säuren röthlich gefärbt wird. Die röthliche Farbe verschwindet wieder bei Zusatz von Alkali. Eine Probe des fraglichen Mehls wird in einer Porcellanschale mit verdünnter Kalilauge (1 Theil Kali, 200 Theil Wasser) mit Hilfe eines Glasstabes zu einem dicken Brei angerührt, darauf nach einigen Minuten verdünnte Salpetersäure bis zur schwach saueren Reaction hinzugetröpfelt und dann von Neuem alkalisches Wasser hinzugegeben; ist das Mehl reich an Mutterkorn, so wird es durch Zusatz von Kali dunkler, wird durch die Salpeter-

säure rosaroth und nimmt durch den zweiten Zusatz von Alkali die frühere Farbe wieder an.

4) Der eben genannte violette Farbstoff ist in Weingeist unlöslich, in schwefelsäurehaltigem Weingeist jedoch löslich; auf diese Eigenschaft desselben gründet sich nun folgende Reaction auf Mutterkorn:

Von dem zu untersuchenden Mehl werden 10 Gramm 2—3 Mal mit 30 Gramm absolutem Alkohol heiss ausgezogen; der Rückstand wird jedesmal durch Leinwand tüchtig abgepresst. Die so gereinigte Masse wird hierauf in eine weite und lange Eprouvette oder in ein kleines Kölbchen gebracht, mit 10 Gramm Weingeist übergossen, tüchtig durchgeschüttelt, absitzen gelassen und zu der nun farblos erscheinenden Flüssigkeit, 10—20 Tropfen reine verdünnte Schwefelsäure gefügt. Das Gemisch wird nun neuerdings gut durchgeschüttelt und absitzen gelassen. War das Mehl rein, so ist die Flüssigkeit nach wie vor farblos, höchstens blassgelb, enthielt es jedoch Mutterkorn, so ist sie mehr weniger intensiv roth gefärbt. — Man kann sich Gemische in verschiedenen Verhältnissen von reinem Mehl und Mutterkorn bereiten und mit je 10 Grammen dieselbe Reaction ausführen und dann die Intensität der rothen Färbung mit derjenigen, die das zu prüfende Mehl gab, vergleichen. Es soll nach dieser Methode noch 1/4 Procent Mutterkorn nachgewiesen werden können.

Man bereite sich z. B. Gemische nach folgenden Verhältnissen:

9.5	Grm.	Mehl	und	0.5	Grm.	Mutterkorn	= 5	Procent
9.6	„	„	„	0.4	„	„	= 4	„
9.7	„	„	„	0.3	„	„	= 3	„
9.8	„	„	„	0.2	„	„	= 2	„
9.9	„	„	„	0.1	„	„	= 1	„
9.95	„	„	„	0.05	„	„	= 1/2	„

Die Versuche müssen immer in gleichweiten Reagens-

gläsern ausgeführt werden. Erhält man z. B. bei dem zu untersuchenden Mehl eine Rothfärbung, die bei gleicher Dicke der Flüssigkeitsschicht an Intensität noch am ehesten derjenigen entspricht, die man aus dem künstlichen Gemisch von 9.7 Gramm Mehl und 0.3 Gramm Mutterkorn erhielt, so enthält das fragliche Mehl 3 Procent Mutterkorn.

Kuhweizenmehl, Wachtelweizenmehl (Samenmehl von Melanpyrum arvense), das aus einem damit verunreinigten Mehle bereitete Brod hat eine bläuliche oder röthlich-bläuliche Farbe. Zur Erkennung dieser Verunreinigung werden 15 Gramme des Mehles mit 25—30 procentiger Essigsäure zu einem Teige geknetet. Der Teig wird dann am Sandbade vorsichtig erhitzt, bis fast alle Feuchtigkeit und Säure verdampft ist. Durchschneidet man nun den Teig, so sollen sich auf der Schnittfläche röthlich-violette Streifen oder Flecke zeigen. Der Genuss eines Brodes oder Bieres, welches aus Kuhweizen enthaltendem Getreide bereitet wurde, soll Kopfweh erzeugen.

Taumellolch, Taumelkorn (Früchte von Lolium temulentum) macht das Getreide giftig. — Zum Nachweis wird eine Portion Mehl mit 85 procentigem Alkohol an einem warmen Orte digerirt, nach dem Erkalten wird filtrirt. Das Filtrat ist bei reinem Getreidemehl von der Kleie etwas gelblich gefärbt, enthält es jedoch Taumellolch, so wird es grünlich und hat einen widerlichen zusammenziehenden Geschmack, beim Eindampfen hinterlässt das Filtrat einen gelblich grünen Rückstand.

Kornrade (Agrostemma Githago L.). Das Mehl dieses Samens ist gesundheitsschädlich. Ueber den Nachweis siehe unter „Brod“.

3. Ist das Mehl mit fremdartigen mineralischen (anorganischen) Stoffen verfälscht?

Am schnellsten orientirt man sich über die Menge der vorhandenen anorganischen Bestandtheile des Mehles, wenn

man entweder eine Aschenbestimmung macht oder das specificirte Gewicht des Mehles ermittelt.

Zur Bestimmung der Aschenmenge verfährt man folgendermassen. Man verbrennt etwa 2 Gramm Mehl in einer Platinschale, die zurückbleibende Kohle wird mit Salpetersäure befeuchtet und wieder geglüht; dies wiederholt man so oft, bis alles Schwarze verschwunden ist. (Bevor man die Kohle mit Salpetersäure befeuchtet, thut man gut, sie fein zu pulvern). — Ist alle Kohle verbrannt, so wägt man den Rückstand. Er soll nicht über 1 Procent der der verwendeten Mehlmenge betragen.

Auch aus einem sehr hohen specifischen Gewicht kann auf eine Verunreinigung mit Mineralsubstanzen geschlossen werden, Sehr einfach wird dasselbe auf folgende Weise bestimmt.

Ein kleiner Cylinder wird mit 100 Gramm Wasser gefüllt. Man markirt sich nun den oberen Rand der Flüssigkeit, schüttet sie aus, trocknet das Gefäss und füllt es nun wieder bis zur Marke mit dem fraglichen Mehl an, rüttelt etwas ein, indem man den Boden des Gefässes an die flache Hand schlägt und wägt nun wieder, nachdem man natürlich schon früher die Tara des Cylinders bestimmt hat.

Man findet so, dass diejenige Gewichtsmenge, die mit 100 Gramm Wasser gleichen Raum erfüllt, beträgt

bei	Weizenmehl .	= 61	Grm.
„	Roggenmehl .	= 54	„
„	Bohnenmehl .	= 60	„
„	Erbsenmehl .	= 58	„
„	Kartoffelstärke	= 75	„

daher das spec. Gewicht des	Weizenmehls	= 0.61
„ „ „ „	Roggenmehls	= 0.54
„ „ „ „	Bohnenmehls	= 0.60
„ „ „ „	Erbsenmehls	= 0.58
„ „ „ „	Kartoffelstärke	= 0.75

Uebersteigt also das spec. Gewicht irgend einer Mehlsorte die Zahl 0.75 um vieles, so ist das Mehl verfälscht mit anorganischen Bestandtheilen. Um nachzuweisen, mit welchen Körpern das Mehl verfälscht, verfährt man folgendermassen:

Eine Portion des zu untersuchenden Mehles wird in einer flachen Platinschale, oder auch auf einem blanken Eisenblech mit aufgebogenen Rändern, verbrannt. Die Kohle wird in zwei Theile getheilt, der eine Theil wird mit Wasser öfter ausgekocht filtrirt und diese Filtrate nach den Regeln der qualitativen Analyse auf die in Wasser löslichen häufigeren Verfälschungen des Mehles: auf Kochsalz und Gyps (schwefelsauren Kalk) geprüft. — Die zweite Portion der Kohle wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, die salzsaure Lösung filtrirt und das Filtrat nach dem gewöhnlichen Gang geprüft: 1) auf Knochenasche (phosphorsaurer Kalk), 2) auf Kreide, 3) auf kohlensaure Magnesia (Magnesit), als die häufigsten Verfälschungsmittel.

Die nun auch mit Salzsäure ausgekochte Kohle wird fein zerrieben und auf einem Platinblech oder in einer Platinschale mit Salpetersäure befeuchtet, allmälig zum Glühen erhitzt und so lange glühend erhalten, bis alle Kohle verbrannt ist. Ein weisser unverbrennlicher Rückstand kann kaum etwas anderes sein, als Schwerspath (schwefelsaures Barium) oder ein Silicat. — Dieser Rückstand wird nun mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron unter Ersetzen des verdampfenden Wassers, längere Zeit gekocht und dann filtrirt. Bleibt etwas ungelöstes am Filter, so wird es in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit Schwefelsäure auf Barium geprüft; entsteht ein weisser Niederschlag, so war im Mehl Schwerspath (schwefelsaures Barium).

Die früher abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird mit

Salzsäure sauer gemacht, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser zu lösen versucht; bleibt er ungelöst, so ist es Kieselsäure, die in Form eines auf nassem Wege aufschliessbaren Silicates, etwa fein gemahlener Quarz, vorhanden war.

Das Mehl könnte jedoch auch mit durch Säuren nicht aufschliessbaren Silicaten, wie z. B. Feldspath, verfälscht sein. Dies kann nur dann der Fall sein, wenn nach der vorhin beschriebenen Digestion mit kohlensaurem Natron, ein in Salzsäure unlöslicher Körper zurückbleibt, dieser wird mit der vierfachen Menge kohlensauren Natron-Kali's in einem Platintiegel geschmolzen und auf die Weise weiter untersucht, wie das im allgemeinen Theil, für durch Säuren nicht aufschliessbare Silicate angegeben wird.

Zu erwähnen wäre hier noch, dass dem Mehle manchmal gelöschter Kalk beigemengt wird, namentlich geschieht das, um ein schon verdorbenes Mehl zu verbessern.

In manchen Mehlen findet sich manchmal auch Blei, es rührt dies von defecten, mit Blei ausgegossenen Mühlsteinen her. Gelingt es erst in einer Menge von circa 100 Grm. Mehl, eine nachweisbare Spur Blei zu finden, so dürfte dieses Mehl nicht gesundheitsschädlich sein.

Um die mineralischen Verunreinigungen und Verfälschungen des Mehles unverändert abzuscheiden und in ihrem natürlichen Zustande zu Gesicht zu bekommen, verfährt man folgendermassen:

Circa 5 Gramm des wohldurchmischten und lufttrocknen Mehles oder der Kleie bringt man in einen Reagircylinder (eine grosse und weite Eprouvette), übergiesst mit 20 bis 25 CCm. Chloroform und schüttelt das ganze tüchtig durch. Die Mischung hat nun ein milchiges Ansehen, ist aber doch noch so durchscheinend, dass in ihr Substanzen, die schnell zu Boden sinken, zu erkennen sind. Dann giebt man 10 bis 15 Tropfen Wasser hinzu und schüttelt durch einige

Minuten mehrere Mal gut durch. Bei reinem Mehl, welches trocken specifisch ebenso schwer oder schwerer ist als Chloroform, bildet sich nun eine milchige, mehlhaltige Schicht, die sich in den obern Theil der Chloroformschicht ansammelt. Ein Theil der mineralischen Beimengungen senkt sich zu Boden, ein anderer haftet noch oben an den Mehlpartikelchen, wird sich jedoch bei häufigem Schütteln endlich gleichfalls zu Boden senken. Hat man nun einen genügenden Bodensatz, um eine weitere Prüfung vornehmen zu können, so vermischt man 8—10 Tropfen Salzsäure mittelst eines Glasstabes mit der oberen Mehlschicht, welche sich nun in wenigen Augenblicken in eine gelatinöse Masse verwandelt, die mit einem Spatel entfernt werden kann. Der mineralische Bodensatz wird sammt Chloroform in eine Porcellanschale gebracht, das Chloroform am Wasserbade verdunstet und der Rückstand gewogen, mit der Lupe untersucht, oder auch nach den Regeln der zusammengesetzten Analyse untersucht. — Sand lässt sich auf diese Weise vom Mehl vollkommen trennen. Eine geringe Menge Sand ist dem Mehle fast immer beigemengt; er rührt von dem Abwetzen der Mühlsteine her, überschreitet jedoch nie die Menge von 1 Procent und beträgt gewöhnlich nur 0.005 Procent des Mehles. — Bei der Untersuchung auf Sand ist zu beachten, dass die zu untersuchende Portion nicht nur von der oberen Partie genommen werde; denn der Sand sammelt sich gewöhnlich an den tiefsten Stellen des Gefässes.

Die Untersuchung des Mehles, wenn es als Vehikel für Gifte dient, die in verbrecherischer Absicht zugesetzt wurden, siehe im Abschnitt: Gerichtlich chemische Untersuchungen.

3. Brod.

Die Untersuchung des Brodes wird im Allgemeinen dieselben Verunreinigungen und Verfälschungen zu berück-

sichtigen haben, die vorher bei Mehl besprochen wurden. Auch die Ausführung dieser Untersuchungen unterscheidet sich nur darin von der bei „Mehl" beschriebenen, dass das Brod getrocknet und gepulvert werden muss. Dieses trockene Brodpulver wird dann so untersucht, wie das Mehl.

Einiger Zusätze, Verunreinigungen und Verfälschungen muss jedoch hier gedacht werden, die dem Mehle erst beim Brodbacken zugefügt werden und daher im vorigen Kapitel nicht erwähnt wurden. Hieher gehören:

1. Das kohlensaure Ammon (Hirschhornsalz). Dieses zerfällt beim Erhitzen des Brodes in Kohlensäure und Ammoniak und macht, indem diese starke Gasentwicklung das Brod auftreibt, dasselbe lockerer, poröser.

2. Kohlensaures Natron oder Kali wird entweder allein oder mit der entsprechenden Menge von Salzsäure dem Brode zugesetzt. War die Salzsäure nicht rein, so könnte in einem solchen Brod eventuell arsenige Säure zu finden sein. —

3. Horsford's Backpulver besteht aus 2 Pulversorten. 1. Säurepulver, eine Mischung von sauren phosphorsauren Kalk- und Magnesiasalzen; 2. Alkalipulver, bestehend aus Natriumcarbonat und Chlorkalium. —

4. Amerikanisches Backpulver ist ein Gemisch aus gepulvertem Weinstein (saures, weinsaures Kalium) und doppelt kohlensaurem Natrium.

5. Kohlensaure Magnesia.

Das Vorhandensein von Carbonaten erkennt man leicht schon daran, dass das trockene Brodpulver, wenn es mit verdünnter Salzsäure übergossen wird, aufbraust.

Dem Brode wird häufig Alaun, manchmal auch Kupfervitriol zur Verbesserung des verdorbenen Brodmehles, und um die Gährung und das Gehen des Brodes zu beschleunigen, zugesetzt. Die wie beim Mehle ausgeführte Aschenanalyse wird bei Gegenwart von Alaun eine ansehnliche

Thonerde- und bedeutende Schwefelsäuremenge erkennen lassen.

Ob Kupfervitriol in einem Weissbrod in einer Gefahr drohenden Menge vorhanden ist, überzeugt man sich schnell, wenn man vom Brode ein etwa 1 Zoll breites und 3 Zoll langes Stück abschneidet und es zur Hälfte in eine sehr verdünnte Lösung von Ferrocyankalium (1 Theil gelbes Blutlaugensalz, 100 Theile Wasser) taucht, es dann schnell herausnimmt und auf eine weisse Untertasse legt. Bei Gegenwart von Kupfer nimmt der eingetauchte Theil eine blassrosenrothe Färbung an, welche besonders neben dem trocken gebliebenen Theil deutlich wahrnehmbar wird, auch dann noch, wenn das dem Brode zugesetzte Kupfervitriol nur $\frac{1}{10000}$ des Brodgewichtes beträgt. Auch Zinkvitriol wurde schon in manchem Brode gefunden. Es wird sich bei der Aschenanalyse leicht nachweisen lassen.

Fremdartige Samen und Früchte sollen dem Brode manchmal eigenthümliche Färbungen verleihen. Der Samen von Ackerklee (Trifolium arvense L.) soll dem Brode eine blutrothe, der Samen von Acker-Wachtelweizen (Melampyrum arvense L.) eine röthliche, bläuliche bis schwarze Farbe, der von Roggentrespe (Bromus secalinus L.) eine schwarze, und der von Klappertopfarten (Rhinantus hirsutus Rh., Christagalli L.) eine schwarzblaue Farbe mittheilen, ohne der Gesundheit schädlich zu sein. —

Gesundheitsschädlich ist das Mehl des Samens der Kornrade (Agrostemma Githago L.). Dieser Samen färbt das Roggenbrod bläulich und ertheilt demselben einen bitteren Geschmack. Um es chemisch nachzuweisen, wird das getrocknete und gepulverte Brod oder das Mehl mit 80procentigem Weingeist ausgekocht, der weingeistige Auszug

im Wasserbade eingetrocknet, mit destillirtem Wasser aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat schäumt beim Schütteln stark, schmeckt bitterlich und kratzend, gibt mit Tanninlösung keinen Niederschlag, aber erst mit Tanninlösung und nachher mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, eine weisse Trübung oder eine starke, weisse, flockige Abscheidung.

Wird ein Theil des früher erhaltenen wässrigen Filtrats mit Kali, hierauf mit einigen Tropfen verdünnter Kupfervitriollösung versetzt und dann zum Kochen erhitzt, so erfolgt durch Reduction eine Abscheidung von rothem Kupferoxydul. — Eine andere Portion mit Ammoniak und einigen Tropfen einer salpetersauren Silberlösung gekocht, scheidet einen schwarzen Körper (Silber) ab. — Diese Reactionen gehören dem im Samen der Kornrade enthalten Saponin an.

4. Conditorwaaren und Zuckergebäck.

Bei den Conditorwaaren bilden gewöhnlich nur die Farben, mit denen sie gefärbt sind, den Gegenstand der chemischen Untersuchung. — Die Farben sind entweder Metall-, Anilin- oder vegetabilische Farben (gefärbte Säfte). Zur Untersuchung, ob eine schädliche Metallfarbe zugegen ist, wird die Conditorwaare entweder nur abgeschabt, oder wenn sie durchgehend gefärbt ist, im Ganzen zerstossen, in einer Porzellanschale mit dem doppelten Gewicht Salzsäure am Wasserbade, unter öfterem Zusatz von kleinen Mengen chlorsaurem Kali längere Zeit erwärmt, bis die Flüssigkeit stark nach Chlor riecht. Hierauf wird das Chlor durch stärkeres Erhitzen über freiem Feuer vertrieben, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat nach den Regeln der zusammengesetzten Analyse untersucht.

Es gelingt häufig, gewisse mineralische Farbstoffe aus dem Zuckerwerk unverändert (nicht wie oben im höchst oxydirten Zustand) abzuscheiden, wenn man das Zuckergebäck oder den gefärbten Zucker in Wasser (kaltem oder

warmem) löst und dann dasjenige ruhig absitzen lässt, was eben Neigung hat, zu Boden zu sinken. Hat sich nun ein gefärbter Körper abgesetzt, so wird die oben stehende Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz durch öfteres Uebergiessen und Durchschütteln mit kaltem Wasser und abermaliges Abgiessen gewaschen und nun, nachdem er in irgend einem Lösungsmittel (verd. Salzsäure, Salpetersäure) gelöst wurde, nach den Regeln der qualit. Analyse untersucht. — Ueber die Prüfung der Anilinfarben (auf freies Anilin etc.) und über schädliche und unschädliche Farben überhaupt siehe das Capitel über Farben.

5. Milch.

Chemische Charakteristik.

Die Milch ist eine emulsionartige Flüssigkeit und besteht der Hauptsache nach aus Wasser, Milchzucker, Casein Albumin, Lactoprotein, Fettkügelchen (die von Caseinhüllen umgeben sind) und anorganischen Salzen. — Die Milch der Pflanzenfresser reagirt fast immer amphoter, d. h. sie röthet blaues und bläuet rothes Lackmuspapier, eine Eigenschaft, die auch manchen andern Flüssigkeiten, die zweierlei Natriumphosphat in Lösung haben, zukommt. Manchmal reagirt die genannte Milch alkalisch. — Die Milch der Fleischfresser reagirt sauer. Frauenmilch alkalisch. —

Auch das specifische Gewicht der Milch ist bei verschiedenen Thieren verschieden, ebenso die Summe der festen Bestandtheile. Das spec. Gewicht der Milch schwankt überhaupt zwischen 1.018 und 1.045.

Chemische Untersuchung.

Die Milch ist besonders in grossen Städten manchen Verfälschungen unterworfen. Die häufigste ist die Verdünnung mit Wasser.

Eine sehr einfache Probe, um eine solche Verdünnung zu erkennen, besteht darin, dass man einen Tropfen der fraglichen Milch auf den Nagel des Daumens bringt; bleibt er gewölbt stehen, so ist die Milch entweder unverdünnt, oder aber durch Zusatz von Mehl oder Stärkekleister, nach dem Verdünnen mit Wasser, wieder consistent gemacht. Fliesst der Tropfen am Nagel auseinander, so ist die Milch jedenfalls verfälscht, oder rührt von einem kranken Thiere her. Ein Zusatz von Mehl oder Stärke lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass eine solche Milch bei Zusatz von Jodtinctur oder Jod- Jodkaliumlösung eine bläuliche Färbung bekommt.

Eine gute Milch ist weiss, mit einem Stich in's gelbliche, eine verdünnte ist weissblau und zeigt blaue, durchscheinende Ränder. — Eine gute Milch fühlt sich ferner fettig an, eine verdünnte wässrig.

Zum Nachweis einer geschehenen Verdünnung wurde öfters schon die Aräometerprobe empfohlen, doch liefert sie durchaus keine genauen, verlässlichen Resultate, wenn die Milch durch Zusätze nicht excessiv verdickt oder verdünnt, sondern ihr spec. Gewicht innerhalb der gewöhnlichen Schwankungen zwischen 1.018 und 1.045 erhalten wurde. Zeigt jedoch die Milch ein geringeres spec. Gewicht, als 1.018 oder ein höheres als 1.045, so ist sie verfälscht.

Das specifische Gewicht kann entweder mit gewöhnlichen Aräometern bestimmt werden, oder mit eigens zu diesem Zweck bereiteten Galactometern (das sind Aräometer, die nur diejenigen specifischen Gewichte anzeigen, die bei der Milch in Betracht kommen).

Die Bestimmung des spec. Gewichts mit dem Galactometer ist sehr einfach. Man senkt dasselbe in die Milch, welche sich in einem entsprechend hohen und weiten Cylinderglase befindet und beobachtet nun, bis zu welchem Grade der Scala dasselbe untersinkt. Lesen wir z. B. 1.042 ab, so ist es

direct das spec. Gewicht der Milch, denn in dest. Wasser würde dasselbe Instrument bis zum Punkt 1.000 untertauchen.

Optische Milchproben.

Diese Proben beruhen auf dem Durchsichtigkeitsgrade der Milch, welcher von der Menge der suspendirten Milch- oder Fettkügelchen abhängt.

1. Galactoskop von Donné. Dieses Instrument besteht aus zwei kurzen, in einander passenden, mittelst Schraubengang in einander verschiebbaren, durch zwei parallel laufende Glasscheiben abgeschlossenen Röhren. Mit diesem, von den zwei in einander geschobenen Röhren gebildeten und durch die zwei Scheiben abgeschlossenen Raum, communicirt ein oben angebrachter kleiner Trichter, durch welchen die Milch eingefüllt wird. Unten ist das Instrument mit einer Handhabe versehen. — Der Schraubengang am Ocularrohre ist so fein geschnitten, dass eine volle Umdrehung des Rohres den Raum, welcher die Milch enthält, nur um 0.5 Millimeter erweitert oder verengt. Am Ocularrohr ist ein Umfassungsring, der in 50 Grade eingetheilt ist. Die Verrückung um einen Theilstrich erweitert oder verengt, also den Raum um 0.01 Millimeter. — Beim Gebrauch füllt man das Instrument durch den Trichter mit Milch und bringt es in einem dunklen Raum zwischen das Auge und ein brennendes Licht, welches 1 Meter entfernt von dem Instrumente aufgestellt ist. Man visirt nun gegen das Licht und dreht so lange am Ocular, bis man das Licht nicht mehr wahrnimmt. Bei einer fettarmen Milch werden die beiden Gläser weiter von einander entfernt, bei einer fettreichen einander genähert, mithin wird die Milchschicht im ersteren Falle dicker, im letzteren dünner werden müssen. Das aufsitzende Trichterrohr, nimmt die beim Dünnemachen der Milchschicht austretende Milch auf.

Die Dicke der Milchschicht liest man an dem graduirten

Ocularkreise ab und aus einer dem Instrumente beigegebenen Tabelle erfährt man den Buttergehalt, resp. die Güte der Milch.

Es zeigen an:

15—20 Grade eine aussergewöhnlich fette,
20—25 „ „ sehr gute,
25—30 „ „ gute,
30—35 „ „ gewöhnliche,
35—40 „ „ schlechte Milch.

2. Vogels Milchprobe. Zur Ausführung dieser Probe gehören 1) ein Mischgefäss mit einer Marke, bis zu welcher es genau 100 CCm. Wasser fasst; 2) ein Probeglas, ein Hohlgefäss aus zwei parallel und 0.5 Ctm. von einander stehenden, in einen messingenen Rahmen eingekitteten Glasplatten und einem Fuss bestehend; 3) eine Pipette in halbe CCm. getheilt.

Bevor man nun an die Probe geht, rührt man die ganze zu untersuchende Milch tüchtig durch, um sie in eine gleichmässig gehaltreiche Flüssigkeit zu verwandeln. Nun nimmt man mit der Pipette von der zu untersuchenden Milch 3 CCm. (weniger braucht man bei Kuhmilch nie), fügt sie zu den im Mischgefässe enthaltenen 100 CCm. Wasser, schüttelt das Mischgefäss einigemal um, giesst dann etwas seines Inhalts in das Probeglas und sieht nun in einem dunklen Raum durch letzteres nach dem Lichtkegel einer 0.3 bis 0.6 Meter abstehenden Stearinkerze. Ist der Lichtkegel noch zu erkennen, so bringt man die Flüssigkeit zurück in's Mischgefäss, setzt neuerdings einen halben CCm. Milch hinzu, schüttelt wieder um, prüft wieder im Probeglas und wiederholt diese Manipulation so oft, bis der Lichtkegel nicht mehr sichtbar ist. Man muss sich die Anzahl der zugefügten CCm. Milch merken, denn nach Beendigung des Versuchs werden sie addirt und man erfährt so, wie viel Procente einer Milch nöthig sind, um eine Wasserschicht von 0.5 Ctm. Dicke (d. i. der Abstand der parallelen Glasplatten am Probeglas) undurchsichtig zu machen.

Folgende Tabelle giebt die den bei der Vogel'schen Milchprobe verbrauchten CCm. Milch entsprechenden Fett-(Butter-) Procente an:

Verbrauchte CCm. Milch	entsprechen	Fettprocenten.
1.0	„	23.43
1.5	„	15.46
2.0	„	11.83
2.5	„	9.51
3.0	„	7.96
3.5	„	6.86
4.0	„	6.03
4.5	„	5.38
5.0	„	4.87
5.5	„	4.45
6.0	„	4.09
6.5	„	3.80
7.0	„	3.54
7.5	„	3.32
8.0	„	3.13
8.5	„	2.96
9.0	„	2.80
9.5	„	2.77
10.0	„	2.55
11.0	„	2.43
12.0	„	2.16
13.0	„	2.01
14.0	„	1.88
15.0	„	1.78
16.0	„	1.68
17.0	„	1.60
18.0	„	1.52
19.0	„	1.45
20.0	„	1.39
22.0	„	1.28

Verbrauchte CCm. Milch	entsprechen	Fettprocenten.
24.0	„	1.19
26.0	„	1.12
28.0	„	1.06
30.0	„	1.00
35.0	„	0.89
40.0	„	0.81
45.0	„	0.74
50.0	„	0.69

Die Zahlen berechnen sich nach der Formel:

$$x = \frac{23.2}{M} + 0.23$$

worin M die Anzahl der verbrauchten CCm. Milch vorstellt. Hätte man z. B. von einer Milch 7 CCm. verbraucht, so berechnet sich der procentische Fettgehalt

$$x = \frac{23.2}{7} + 0.23 = 3.54.$$

Die optischen Proben sind natürlich nur dann ausführbar, wenn die Milch nicht schon abgerahmt oder aufgekocht oder mit fremden Samenemulsionen verfälscht ist. Die abgerahmte Milch erkennt man daran, dass sie stärker sauer ist als frische. Eine Verfälschung mit Mohn- oder Hanfsamenemulsion erkennt man an dem eigenthümlichen Geschmack und ausserdem noch daran, dass eine solche Milch beim Erhitzen geronnenes Eiweiss abscheidet.

Verbindet man die optische Probe mit der Prüfung des specifischen Gewichts, so kann das Resultat ein ziemlich genaues werden. Kommt es z. B. vor, dass das gefundene spec. Gewicht normal ist und die optische Probe trotzdem einen sehr geringen Buttergehalt, also schlechte Milch nachweist, so hat man es jedenfalls mit einer gefälschten Milch zu thun.

Bestimmung der Summe der festen Bestandtheile der Milch.

Von 10 Grm. trockenem Quarzsand oder Gypspulver lässt man 5 CCm. der zu untersuchenden Milch einsaugen; hierauf trocknet man das Gemisch längere Zeit bei 100° C. bis kein Gewichtsverlust mehr zu constatiren ist. Was das Pulver nun mehr wägt als vor dem Versetzen mit Milch, ist die Summe der in 5 CCm. enthaltenen festen Bestandtheile der Milch. Nehmen wir an, das Gemisch von 10 Grm. Gypspulver und 5 CCm. Milch würde nach dem Trocknen bei 100° C. 10.5 Grm. wägen, so wäre die Summe der festen Bestandtheile von 5 CCm. Milch = 0.5 Grm.; 5 CCm. enthalten 0.5 Grm., so enthalten 100 CCm. 10 Grm. feste Bestandtheile, also 10 Procent. — Dieser Gehalt bewegt sich bei Kuhmilch zwischen 10.5 und 15 Procent; ist er geringer, so ist die Milch verdünnt, ist er grösser, so enthält sie einen ungehörigen Zusatz.

Nachweis und Bestimmung einzelner Bestandtheile.

Butter. Die Milch kann mit fremden Bestandtheilen, z. B. mit einer Oelemulsion verfälscht sein. Um einerseits die Menge des Fettes, gleichzeitig aber auch um dessen Qualität zu bestimmen, verfährt man wie folgt:

20 CCm. der gut gemischten Milch werden mit 20 CCm. einer circa 10procentigen Kalilauge und Aether tüchtig durchgeschüttelt. Die Kalilauge löst die Caseinhüllen der Fettkügelchen und der Aether nimmt das Fett auf. Nun lässt man absitzen, giesst den oben stehenden Aether in ein tarirtes Porcellanschälchen, giesst frischen Aether auf, schüttelt abermals, giesst den Aether zu der ersten Portion in's Schälchen und wiederholt diese Procedur einige Male.

Die vereinigten Aetherauszüge werden nun am Wasserbade verdunstet; der Rückstand ist das Fett (Butter), das nun gewogen und auf 100 CCm. Milch berechnet werden

kann, indem man die gefundene Fettmenge mit 5 multiplicirt. Der Buttergehalt der Kuhmilch schwankt zwischen 2 bis 5 Procent. Man beobachtet nun die Consistenz und den Geruch des Rückstandes. Wäre er flüssig, so wäre die Milch mit fremdem Fett gefälscht. Ebenso kann ein auffallender, fremdartiger Geruch auf eine Verfälschung schliessen lassen.

Casein und Albumin (incl. Lactoprotein). Ein auffallend niedriger Casein- und hoher Albumingehalt findet sich oft in der Milch kranker Kühe.

Das Casein und Albumin werden folgendermassen bestimmt:

20 CCm. Milch werden mit 400 CCm. Wasser verdünnt und tropfenweise mit sehr verdünnter Essigsäure versetzt, bis sich ein flockiger Niederschlag zu zeigen beginnt. Hierauf leitet man durch $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde Kohlensäure ein und lässt dann 1 bis 2 Tage stehen. Casein setzt sich nun ab und kann leicht (durch ein Filter von bekanntem Gewicht) abfiltrirt werden. Der Caseinniederschlag wird nun am Filter erst mit Weingeist, dann mit Aether ausgezogen (um die Butter zu entfernen, die vom Casein eingeschlossen wird), bis eine Probe des Aetherauszugs auf Papier keinen Fettfleck mehr erzeugt, dann bei 100° C. getrocknet und gewogen. — Das gefundene Gewicht (nach Abzug der Tara des Filters) mit 5 multiplicirt giebt die Caseinprocente der Milch.

Das Filtrat vom Caseinniederschlag enthält das Albumin (incl. Lactoprotein), wird nun am Wasserbade stark eingeengt und mit einer essigsauren Tanninlösung versetzt, so lang bis keine weitere flockige Ausscheidung stattfindet. Man lässt nun absetzen, filtrirt durch ein gewogenes Filter, wäscht den Niederschlag mit wässrigem Alkohol so lange, bis das Filtrat mit Eisenchlorid keine oder nur sehr schwache Tanninreaction (blaue Färbung) giebt, trocknet hierauf bei

100° C. und wägt. Das gefundene Gewicht giebt (nach Abzug der Filtertara) mit 5 multiplicirt die in 100 CCm. Milch enthaltene Albumin- (incl. Lactoprotein) Menge.

In der normalen Kuhmilch schwankt die Menge des Caseins zwischen 3.3 bis 6 Procent und kann in der Milch kranker Kühe bis auf 0.2 Procent sinken. Die normale Menge des Albumins beträgt circa 0.3 bis 0.4 Procent und kann in kranker Milch bis auf 10 und darüber steigen.

Verunreinigungen der Milch mit Metallgiften und Alkaloiden kommen zwar selten vor, doch ist es immerhin möglich, dass die Milch durch langes Stehen in kupfernen oder zinkenen Gefässen kupfer- oder zinkhaltig wird, oder dass in die Milch gewisse giftige Alkaloide gewisser Pflanzen übergehen, die das Thier mit dem Futter genossen hat. — Zum Nachweis eines Metallgiftes werden etwa 100 Grm. Milch in einer Porcellanschale eingetrocknet, der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, filtrirt und das Ungelöste nochmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und wieder filtrirt. Die vereinigten Filtrate werden am Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat nach dem analytischen Schema untersucht.

Ueber die Untersuchung auf Alkaloide siehe im Abschnitt: „Gerichtlich chemische Untersuchungen“.

Mikroskopische Untersuchung der Milch.

Die Milch kann bei pathologischen Processen enthalten: Blut- und Eiterkörperchen, Vibrionen, Epithelialzellen und endlich schlecht contourirte zerflossene Milchkörperchen (z. B. bei Klauenseuche). — Die Blutkörperchen erscheinen als runde Scheiben ohne Kern, haben in ihrer Mitte eine Delle und erscheinen wenn sie auf ihrer Kante liegen bisquit-

förmig. Blutkörperchen aus entzündeten Provinzen legen sich geldrollenförmig aneinander. Eiterkörperchen sind grösser, unregelmässig contourirt und deutlich granulirt. Vibrionen bilden kleine Stäbchen oder perlschnurförmige Gebilde. Epithelialzellen sind grosse rundliche, polygonale, spindelförmige etc. Gebilde mit grossen deutlichen Kernen. Normale Milch-Körperchen sind ziemlich grosse, weisse, homogene, scharf contourirte Kugeln. Bei manchen Krankheiten der Kühe (Klauenseuche) sind sie schlecht contourirt, zerflossen und an Zahl oft sehr gering.

Man beobachtet manchmal roth, blau oder gelb gefärbte Milch. Die rothe Farbe kann von Blut, die blaue von Eiter herrühren, doch treten diese Färbungen auch bei Gegenwart gewisser gefärbter Vibrionen auf. — Das Mikroskop wird entscheiden, welches von den genannten Gebilden (Blut, Eiter oder Vibrionen) die Färbung der fraglichen Milch verursacht.

6. Käse.

Chemische Charakteristik.

Den durch Lab, der Schleimhaut des vierten oder eigentlichen Magens der Kälber, zum Gerinnen gebrachten Bestandtheil der Milch nennt man Casein: er ist der Hauptbestandtheil des Käses. Neben Casein enthält der Käse noch wechselnde Mengen Butter und anorganische Salze. — Den eigenthümlichen Geruch und pikanten Geschmack verdankt er theils einem eigenthümlichen Gährungs- oder Entwicklungsprocess, theils gewissen bei der Käsebereitung verwendeten Gewürzen, Tincturen etc. Man unterscheidet fetten Käse, aus nicht abgerahmter, halbfetten aus gleichen Theilen abgerahmter und unabgerahmter, mageren Käse aus abgerahmter Milch bereitet. Ferner theilt man die Käse in Süss- und Sauermilchkäse ein. Die ältern Käsesorten reagiren alkalisch, die frischen nur schwach sauer.

Chemische Untersuchung.

Der Käse kann entweder in Folge von Bereitung oder Aufbewahrung in metallischen Gefässen, oder in Folge von Anwendung metallischer Pigmente mit Metallgiften verunreinigt sein. Es soll z. B. vorgekommen sein, dass junger Käse, um ihm das Ansehen eines alten zu verschaffen, mit Grünspanpulver bestreut worden war. Manche Käsesorten werden in Stanniol verpackt und es wäre möglich, dass dessen äussere Schichten mit Blei verunreinigt wären, denn das gewöhnliche Stanniol (Zinnfolie) enthält häufig über 6 Procent Blei, obwohl es für diesen und ähnliche Zwecke bleifrei sein sollte. Ueber die Untersuchung des Stanniols auf Blei siehe weiter unten.

Um metallische Verunreinigungen zu ermitteln, kocht man etwa 20 Grm. des Käses mit mässig starker Salzsäure und etwas Wasser, filtrirt, kocht das Ungelöste abermals mit Salzsäure und filtrirt wieder, vereinigt die Filtrate, dampft sie fast zur Trockne ein, nimmt dann den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und verfährt mit dem Filtrat nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema. Die Rückstände am Filter können mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen werden, um in der salpetersauren Lösung mit Schwefelsäure auf Blei zu prüfen.

Käsegift. Es sind schon öfters Vergiftungen mit nicht gut ausgetrockneten Käsesorten (Schmierkäse, Quark) vorgekommen, ohne dass es möglich gewesen wäre, aus dem Käse einen chemisch gut charakterisirten giftigen Körper zu isoliren. Es ist also dieses Käsegift in die Reihe der septischen Gifte (Wurstgift etc.) zu stellen. Von einem Nachweis desselben kann natürlich nicht die Rede sein.

Untersuchung des Stanniols auf Blei.

Man macht sich ein Gemisch aus 10 CCm. Eisenchloridlösung (Spec. Gew. 1.48), 20 CCm. verdünnter Schwefel-

säure und 30 CCm. dest. Wasser. In einen weiten Reagircylinder giebt man von dieser Mischung 15 CCm. und 0.5 Grm. Stanniol und kocht. Sofern noch Zinn gelöst wird, tritt Entfärbung der Lösung ein. Ist die Flüssigkeit entfärbt, so lässt man absetzen, giesst die klare Flüssigkeit ab, giebt auf den Rückstand wieder etwa 10 CCm. der Mischung und kocht wieder. Bleibt die Flüssigkeit gefärbt, so ist alles Zinn gelöst. Man verdünnt nun mit Wasser und Salzsäure, decantirt, giebt wieder verdünnte Salzsäure und Weingeist dazu, filtrirt und wäscht mit Weingeist das rückständige graue Blei. Dieses kann nun zur Ueberzeugung in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure weiter geprüft werden.

7. Butter.

Die Butter (Milchfett) ist mannigfachen Verunreinigungen und Verfälschungen ausgesetzt. Die absichtlichen bestehen gewöhnlich in Einmengungen von zerriebenen Kartoffeln, Mehl, Kreide, Gyps, Schwerspath, einem Ueberschuss von Casein, Salz und Wasser, dessen Vereinigung mit der Butter durch einen Zusatz von Borax oder Alaun bewerkstelligt wird.

Die zufälligen Verunreinigungen können durch Aufbewahrung der Butter in Kupfer- und Zinkgefässen oder in Gefässen mit schlechter Bleiglasur veranlasst werden. Da die gelb gefärbte Butter von den Consumenten gewöhnlich höher geschätzt wird als die weissliche, so wird sie häufig, aber gewöhnlich mit unschädlichen gelben Pflanzensäften gefärbt. Es sind aber auch Fälle bekannt, wo zur Färbung der Butter Chromgelb benutzt wurde.

Zum Nachweis der schädlichen metallischen Verunreinigungen verfährt man folgendermassen:

In ein hohes Cylinderglas bringt man etwa 10 Grm.

Butter und doppelt so viel reines Wasser. Man stellt die Mischung an einen warmen Ort, damit die Butter flüssig werde, verschliesst dann den Cylinder mit einem gut passenden vorher benässten Pfropfen, welchen man durch Ueberbinden von Bindfaden vor dem Herausgedrängtwerden schützen kann, wendet den Cylinder um und lässt ihn in warmem Wasser eingesenkt, an einem kühlen Ort, bis zum völligen Erkalten und Erstarren der Butter stehen. Nachdem dies eingetreten, nimmt man den Cylinder aus dem Wasser, ohne ihn umzuwenden, öffnet behutsam den Pfropfen und lässt die wässrige Flüssigkeit, welche sich unten angesammelt hat, in eine Porcellanschale fliessen. Die Flüssigkeit wird nun filtrirt und ein etwaiger Rückstand gut gewaschen. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, dann mit wenig Wasser ausgekocht, wieder filtrirt. Dieses Filtrat wird nun auf lösliche Verunreinigungen der Butter, wie Borax und Alaun geprüft. Auf Borax prüft man, indem man einen Theil des Filtrats in einem Porcellanschälchen zur Trockne verdampft, den Trockenrückstand mit Alkohol übergiesst, einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zufügt, umrührt und den Alkohol anzündet. War Borax vorhanden, so färbt sich die Flamme namentlich an den Rändern schön grün von Borsäure.

Alaun wird nachgewiesen, indem man einen Theil des Filtrats mit Kalilauge versetzt; entsteht ein gallertiger Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss Kali löst und aus dieser Lösung durch Salmiak wieder gefällt wird, so ist Thonerde, folglich Alaun nachgewiesen.

Ist beim Abfiltriren der aus dem Cylinder abgegossenen wässrigen Flüssigkeit ein nennenswerther Rückstand (am Filter) geblieben, so wird das Filter mit einem dünnen Glasstabe durchstossen und der Rückstand mit einer Spritzflasche in ein Porcellanschälchen gespült und darin mit Wasser ausgekocht. Nun wird filtrirt. (Das Filtrat kann

nun mit Jodlösung geprüft werden; wird es röthlich oder bläulich, so ist eine Verfälschung mit einem stärkemehlhaltigen Körper vorhanden, Kartoffel, Mehl etc.). Das was auch nun ungelöst geblieben ist, wird in einem Platinschälchen (oder auf blankem Eisenblech) eingeäschert. Die Asche wird mit Salzsäure ausgekocht, filtrirt, das Filtrat zum Verjagen der freien Säure fast zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen. Ein Theil wird mit oxalsaurem Ammon auf Kalk, ein anderer mit Kali und Salmiak wie oben auf Thonerde geprüft. Wird viel Kalk nachgewiesen, so war die Butter etwa mit Kreide, wird Thonerde erkannt, so war sie mit Thon verfälscht. Ist auch in Salzsäure etwas ungelöst geblieben, so kann es vielleicht Schwerspath (schwefelsaures Barium) oder ein Silicat sein. Um Schwerspath nachzuweisen, muss die Asche mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht werden; die trübe Mischung wird filtrirt, der Rückstand gewaschen und dann in verdünnter Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung wird nöthigenfalls filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure oder Gypswasser auf Barium geprüft. Entsteht ein weisser Niederschlag, so ist Schwerspath nachgewiesen. Kann auch nach dem Kochen mit kohlensaurem Natron, mit Salzsäure nichts gelöst werden, so untersucht man den Rückstand nach dem Gange, wie er im allgemeinen Theil, für durch Säuren nicht aufschliessbare Silicate, angegeben ist.

Metallische Verunreinigungen wie Kupfer, Zink etc. können wie folgt nachgewiesen werden:

Etwa 10 Grm. der verdächtigen Butter werden mit der doppelten Menge verdünnter Salzsäure in einer Porcellanschale unter fortwährendem Umrühren gekocht. Hierauf lässt man erkalten und filtrirt durch ein mit Wasser benetztes Filter. Das Filtrat wird nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema untersucht.

Will man eine Butter auf Chromgelb untersuchen, so

wird sie in warmem Benzin oder Aether gelöst, wobei das Chromgelb (chromsaures Blei) ungelöst bleibt. Der gelbe Körper wird mit Aether gewaschen. Er muss, wenn er Chromgelb ist, in Kali löslich sein. In der kalischen Lösung erzeugt Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag.

Aehnlich wie Butter können auch alle anderen festen Fette untersucht werden.

8. Speiseöl.

Chemische Charakteristik.

Speiseöle nennt man die besseren Sorten von Olivenöl (ölsaurem Glycerin). Das Speiseöl wird, weil es hoch im Preise steht, häufig mit schlechteren Oelarten verfälscht, doch haben diese Verfälschungen vom medicinisch-hygienischen Standpunkte keine Bedeutung.

Chemische Untersuchung.

Das Speiseöl kann in Folge mangelhafter Aufbewahrung in metallenen Gefässen, oder wenn zum Ablassen des Oeles aus Fässern metallene Hähne benutzt werden, giftige Beimengungen enthalten. Ausserdem kommt es vor, dass verdorbenes, ranziges Oel, absichtlich mit metallischem Blei oder Bleioxyd digerirt wird, weil man erfahren hat, dass das Oel durch diese Manipulation seinen üblen Geruch und sonstige üblen Eigenschaften wie schlechten Geschmack verliert. Es beruht diese Wirkung des Bleies darauf, dass dasselbe mit den freien Fettsäuren des ranzigen Fettes Verbindungen eingeht (Bleisalze erzeugt), die sich im Oele auflösen und demselben einen süsslichen Geschmack ertheilen.

Die Prüfung des Speiseöls auf Metallgifte geschieht auf folgende Weise:

In eine grosse, etwa einen Liter fassende Flasche bringt

man circa 200 Grm. des fraglichen Oeles, fügt das gleiche Volum Wasser und 15—16 Grm. reine verdünnte Salzsäure (wenn auf Blei geprüft wird, nimmt man verdünnte Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure sein muss) hinzu, verkorkt die Flasche gut und schüttelt durch 15—20 Minuten tüchtig durch, giesst dann die ganze Flüssigkeit in einen grossen Scheidetrichter, oder in einen gewöhnlichen grossen Glastrichter, dessen Abflussrohr mit einem kleinen Korke gut verschlossen ist, und lässt nun so lange ruhig stehen, bis sich das Oel von der wässrigen Flüssigkeit klar abgesondert hat. Nun lüftet man den Kork am Trichter, lässt die wässrige Flüssigkeit in eine Porcellanschale fliessen, indem man dafür Sorge trägt, dass vom Oele nichts mitgehe, verdampft die wässrige Flüssigkeit am Wasserbade bis nur mehr 40 bis 50 CCm. bleiben, filtrirt sie wenn nöthig und prüft das Filtrat nach dem gewöhnlichen qualitativen Gang.

9. Zucker und Honig.

Chemische Charakteristik.

Der Zucker gehört in die Reihe der Kohlehydrate, das sind Körper, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und letztere 2 Elemente in einem Mengenverhältniss enthalten, dass sie gerade Wasser bilden könnten.

Von mehr weniger grosser Bedeutung als Nahrungsmittel sind folgende Zuckerarten: Rohrzucker, ein krystallisirbarer Zucker aus dem Zuckerrohr (Colonialzucker) oder aus der Zuckerrübe, der als Kandis und Hutzucker und als Zuckermehl in den Handel kommt. Traubenzucker (Stärke-Krümmelzucker) ist eine nicht gut krystallisirende Zuckerart. Milchzucker der krystallisirende Zucker der Milch. Melasse (Indischer Syrup), ist ein Gemisch von krystallisirbarem Zucker mit Stärkesyrup und Dextrin.

Caramel (Zuckercouleur), ist ein aus Rohrzucker oder Stärkesyrup durch Kochen mit kohlensaurem Natron dargestellter, braungefärbter, bitterlichsüsser Körper, der vorzugsweise zum Färben von Liqueuren, Conditorwaaren etc. verwendet wird.

Diese Zuckerarten sind sämmtlich in Wasser und, mit Ausnahme des Milchzuckers, auch in 90procentigem Alkohol löslich.

Chemische Untersuchung.

Der Zucker war namentlich früher, bevor noch die Raffinerie mit Spodium allgemeinere Anwendung gefunden, manchen giftigen, metallischen Verunreinigungen ausgesetzt, durch die Reinigung mit essigsaurem Bleioxyd, mit Zinksulfat und Alaun. Die Aufbewahrung des Zuckers, namentlich des Syrups, in metallenen Gefässen kann auch hier Ursache giftiger Beimengungen werden. Um dem Zucker eine feinere, mehr in's Bläuliche spielende Farbe zu verleihen, wird ihm manchmal Ultramarin (ein Natrium-Aluminium-Silicat mit Schwefelnatrium) oder Smalte (ein durch Kobalt blaugefärbtes und gepulvertes Glas) zugesetzt. Auch der Krätzmilbe ähnliche Thierchen hat man schon im Rohrzucker gefunden; sie sind nur mit dem Mikroskop zu erkennen.

Um im Zucker metallische Verunreinigungen nachzuweisen, übergiesst man 10 Grm. Zucker mit 20 CCm. destillirtem Wasser, erwärmt bis der Zucker gelöst ist, lässt erkalten und versetzt diese Lösung mit dem vierfachen Volum 90procentigen Alkohols. Bei reinem Rohrzucker erfolgt eine klare farblose Mischung, in welcher keine Abscheidung fremder Stoffe zu bemerken ist. Waren anorganische Verunreinigungen vorhanden, so setzen sie sich am Boden des Gefässes ab; man entfernt nun die über ihnen stehende klare Zuckerlösung, wäscht den Bodensatz mit

etwas Weingeist ab (man beachte immer auch die Farbe desselben, da sie manche Anhaltspunkte gewähren kann; eine blaue Farbe würde z. B. auf Ultramarin deuten) und untersucht ihn dann nach den Regeln der qualitativen Analyse, indem man ihn zunächst mit heissem Wasser auszieht [1]), die wässrige Lösung auf Metalle prüft und wenn etwas in Wasser Unlösliches geblieben wäre, dasselbe in Salz- oder Salpetersäure löst und gleichfalls nach dem qualitativen Schema untersucht. Bleibt auch ein in Säuren unlöslicher Rückstand, so ist er wahrscheinlich ein Silicat oder Schwerspath. Man kann diesen Rückstand nach dem für solche Körper im allgemeinen Theil angegebenen Verfahren weiter prüfen.

Der Honig besteht aus Fruchtzucker, einer kleinen Menge einer leimähnlichen Substanz, Wachs, Farbstoff, Milchsäure, Riechstoffen, Blumenstaubkörnern u. s. w. Guter Honig ist mehr weniger dickflüssig, weisslichgelb bis gelbbraun, von körnig-krystallinischen Körnchen durchsetzt. Der Honig ist schlecht wenn er dünn ist, stark sauer reagirt und auf der Zunge eine gewisse Schärfe zeigt.

Der Honig aus Blüthen giftiger Pflanzen ist giftig und es sind schon mehrere tödtlich verlaufene Vergiftungsfälle bekannt. In den tropischen Ländern giebt es Bienen, welche giftigen Honig erzeugen. Auf etwaige metallische Verunreinigungen wird der Honig wie der Zucker oder Syrup geprüft.

---

[1]) Ist dieser heisse wässrige Auszug milchig trüb und giebt er mit Jodlösung eine röthliche oder blaue Farbe, so war der Zucker mit einem stärkeartigen Körper verfälscht. Man muss die Flüssigkeit in diesem Falle, bevor man sie weiter auf Metalle untersucht, eindampfen, den Rückstand in einem Porcellantiegel glühen, die Asche in Wasser lösen, und weiter wie gewöhnlich untersuchen.

10. Eingemachte Früchte.

Besonders zu erwähnen sind hier die in Essig eingemachten grünen Früchte, wie die Essiggurken, grünen Erbsen, Bohnen, Kapern etc. Sie werden häufig, um ihnen eine schöne grüne Farbe zu geben, in kupfernen Gefässen gekocht oder mit Kupfervitriol versetzt und auf diese Weise mehr weniger vergiftet.

Einen solchen Zusatz von Metallsalzen, in specie von Kupfersulfat, weist man sicher auf folgende Weise nach:

Mehrere Gramme des verdächtigen Körpers werden in einer Porcellan-Reibschale mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure zerrieben und in einer Porcellanschale längere Zeit gekocht. Das Gemisch wird dann durch Leinwand colirt und die durchgelaufene Flüssigkeit filtrirt; in's Filtrat wird nun längere Zeit Schwefelwasserstoffgas eingeleitet; der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen. Hierauf wird das Filter mit einem dünnen Glasstabe durchstossen und der Niederschlag mit der Spritzflasche in ein Porcellanschälchen gespült. Zu der also erhaltenen trüben Flüssigkeit setzt man etwas Salzsäure, dampft zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und prüft das klare Filtrat mit Ammoniak oder Ferrocyankalium auf Kupfer. (Ein rothbrauner Niederschlag mit Ferrocyankalium (Ferrocyankupfer) deutet auf Kupfer).

Auf dieselbe Weise können die verschiedensten Confituren (Pflaumen, Kirschenmus etc.) untersucht werden.

11. Kochsalz.

Chemische Charakteristik.

Das Kochsalz, Chlornatrium, kommt in verschiedener Form und Reinheit in den Handel, als Speisesalz, Steinsalz, Düngsalz, Viehsalz, Seesalz (aus dem Meerwasser) und

Soolsalz (aus salzhaltigen Wässern und Quellen-Soolen bereitet).

Das vom Menschen als Gewürzmittel verwendete Kochsalz ist mannigfachen absichtlichen oder zufälligen Verunreinigungen und Verfälschungen ausgesetzt; solche wären Gyps, Sand, Kalk-, Magnesia- und Barytsalze, Schwefelsäure, Natron, auch Brom und Jodnatrium und Kalium. Verunreinigungen mit Kupfer und Zink durch schlechte Aufbewahrung eines noch überdies feuchten Kochsalzes, sowie zufällige als auch absichtliche Verunreinigungen mit Arsenik (arsenige Säure), sind schon beobachtet worden.

Chemische Untersuchung.

Die Prüfung des Kochsalzes auf seine Reinheit ist eine sehr einfache. Kochsalz muss sich in 3 Theilen kalten Wassers zu einer klaren, neutralen Flüssigkeit lösen. Bleibt etwas ungelöst, so ist Sand oder Gyps oder ähnliches vorhanden. Um zu erkennen, wie gross die Menge der fremden Bestandtheile (Kalk- und Natronsulfat etc.) ist, schüttelt man das Salz in einem Kölbchen mit der 10fachen Menge eines Gemisches aus gleichem Volum Wasser und 90procentigem Alkohol. Das Chlornatrium löst sich nach und nach vollständig, während viele andere Verunreinigungen ungelöst bleiben. Nach dem Absetzen soll nur ein schwacher Anflug den Boden des Gefässes bedecken.

Will man das Kochsalz genauer auf die Art seiner einzelnen Verunreinigungen prüfen, so verfährt man mit einer wässrigen Lösung desselben nach dem gewöhnlichen analytischen Gange.

12. Kaffee.

Chemische Charakteristik.

Die Kaffeebohnen sind die Samen des Kaffeebaumes. Sie kommen unter den Namen der verschiedenen Gegenden,

in denen sie wachsen, in den Handel. Die Kaffeebohne besteht aus einem Eiweisskörper, Caffein, Gerbsäure, Zucker, Dextrin, Fett, ätherischem Oel, Cellulose, Wasser und anorganischen Salzen. Die guten Sorten sind grün oder gelblich gefärbt.

Chemische Untersuchung.

Der Kaffee wird verfälscht und verunreinigt theils um demselben eine schönere Farbe zu verleihen, theils um sein Gewicht zu vermehren. Man färbt den Kaffee bläulichgrün, grün oder gelb, mit Indigo, Berlinerblau, Grünspan, Curcuma, chromsaurem Blei, es können auch Färbungen mit Eisen- und Kupfervitriol vorkommen. Man erkennt eine Färbung mit Indigo, indem man einige Gramme der gestossenen Kaffeebohnen in einem Kölbchen mit Chloroform schüttelt. Das Chloroform nimmt den Indigo auf und färbt sich blau.

Eine Färbung mit Berlinerblau wird nachgewiesen, indem man einige Gramme der gestossenen Bohnen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali digerirt, hierauf filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure ansäuert; entsteht ein blauer Niederschlag, oder setzt sich ein solcher nach einiger Zeit ab, so ist Berlinerblau nachgewiesen. Eine Färbung mit Curcuma erkennt man daran, dass die gelben Bohnen durch Alkalien braun gefärbt werden. Chromgelb (chromsaures Bleioxyd) löst sich in Kalilauge. Die kalische Lösung mit Schwefelwasserstoff versetzt wird schwarz von Schwefelblei. Die übrigen metallischen Farbstoffe ermittelt man, indem man die gestossenen Kaffeebohnen mit verdünnter Salpetersäure und Wasser auskocht, filtrirt und das Filtrat nach dem qualitativen analytischen Schema untersucht.

Um das Gewicht des Kaffee's zu vermehren, werden demselben ausser den sogenannten Kaffeesurrogaten, Mehl und ähnlichen Körpern, auch anorganische, wie Thon, Sand,

Steinchen etc. beigemischt. Man erkennt solche Zusätze leicht, wenn man den gebrannten und gemahlenen Kaffee in ein Glas kalten Wassers schüttet und einige Minuten umrührt, die Kaffeepartikelchen steigen an die Oberfläche des Wassers, die Verunreinigungen sinken zu Boden und färben zugleich (wie die Cichorie) das Wasser sehr stark. Zur Einhüllung des Cichorienkaffees werden manchmal gefärbte Papiere (rothe, grüne) verwendet. Man hat bei rothen auf Blei (Mennige), bei grünen auf Arsen (Schweinfurtergrün) zu prüfen. Man kocht das verdächtige Papier in einer Porcellanschale mit verdünnter Salpetersäure aus, filtrirt, verdampft das Filtrat am Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und prüft nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema auf Blei und Arsen.

13. Thee.

Chemische Charakteristik.

Der Thee (getrocknete Blätter des Theestrauchs) kommt als brauner oder schwarzer und als grüner in den Handel. Der braune wird durch rasches Trocknen der frischen Blätter bei künstlicher Wärme, der grüne durch rasches Trocknen der schon lufttrockenen Blätter erzeugt. Jede dieser zwei Hauptsorten enthält noch eine grosse Menge Unterabtheilungen. Die chemischen Bestandtheile des Thees sind der Hauptsache nach: Gummi, Gerbstoff, das mit dem Caffein identische Thein, ätherische Oele und Extractivstoffe. Die grünen Theesorten sind reicher an Tannin als die braunen und schwarzen.

Chemische Untersuchung.

Verfälschungen und Verunreinigungen des Thees mit Blättern anderer Pflanzen kommen häufig vor. Auch mannig-

fache Zusätze von tanninhaltigen Körpern sind nicht selten. Die für unsere Zwecke besonders hervorzuhebenden Verfälschungen sind die verschiedenen giftigen Färbemittel, um nachgemachten Thee grün zu färben. Färbungen mit Kupfersalzen oder mit dem sogenannten Mineralgrün (eine Mischung von chromsaurem Bleioxyd (Chromgelb) mit Berlinerblau) sind beobachtet worden. Dieses letztere (das Mineralgrün) wird auf folgende Weise erkannt: Man bindet eine Portion der verdächtigen Blätter in einen feinen Leinwandlappen und knetet in einer Porcellanschale unter Wasser sorgfältig aus. Das Wasser bringt man nun in ein schmales Cylinderglas, lässt absitzen, giesst die Flüssigkeit vorsichtig ab, giesst auf den Bodensatz wieder frisches Wasser und giesst nach dem Absitzen wieder ab. Der Bodensatz wird nun in der Wärme mit etwas Ammoniak digerirt, hierauf filtrirt. Das Filtrat wird mit Essigsäure neutralisirt und mit Eisenchlorid versetzt. Blauer Niederschlag oder blaue Trübung lässt die Einmengung von Berlinerblau erkennen. Der in Ammoniak unlösliche Rückstand wird in Kalilauge gelöst. War derselbe chromsaures Blei, so giebt die kalische Lösung mit Schwefelwasserstoff eine schwarze Fällung.

Andere metallische Verunreinigungen werden wie diejenigen des Kaffee's nachgewiesen.

14. Chocolade, Cacao.

Chemische Charakteristik.

Die Chocolade ist ein Gemisch aus fein zertheilten, gerösteten und geschälten Cacaobohnen, Zucker und Gewürzen. Die Cacaobohnen selbst sind die Samen des Cacaobaumes, bestehen aus einem geruchlosen fetten Oel, Stärke, Schleim, einem rothen oder violetten Farbstoff und dem Theobromin. Die Chocolade wird mit kleinen Mengen ver-

schiedener Gewürze, mit Zimmt, Gewürznelken, Vanille etc. gemischt und heisst demnach im Handel Gewürzchocolade, Vanillechocolade etc.

Chemische Untersuchung.

Die Chocolade wird mannigfach verfälscht; häufige Zusätze sind die verschiedensten Mehlsorten, geröstet oder nicht geröstet, ferner geröstete Eicheln, Kastanien, zerriebene Weinbeerkerne, Wallnüsse etc.; ferner Ziegelmehl, Thon, Zinnober und Mennige. Als zufällige Verunreinigungen kommen vor: Kupfer, Messing, Eisen als metallische Pulver, sie rühren von den Apparaten her, in denen die Chocolade bereitet wurde.

Um die anorganischen Verfälschungsmittel und Verunreinigungen nachzuweisen, zerreibt man (auf einem Reibeisen) eine Portion der fraglichen Chocolade, weicht sie in einem Becherglase mit kaltem Wasser auf, giebt dann noch mehr kaltes Wasser hinzu, rührt häufig um und lässt dann ruhig absitzen. Vom (bei verfälschter Chocolade reichlichen) Bodensatz wird die oben stehende Flüssigkeit abgegossen; derselbe wird dann mit Salzsäure versetzt und unter Zusatz von kleinen Mengen (Federmesserspitzvoll) chlorsauren Kali's in der Wärme digerirt, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht. Hierauf wird stärker erhitzt, bis der Geruch nach Chlor verschwunden ist, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Das Filtrat wird nach dem gewöhnlichen analytischen Schema, auf anorganische Bestandtheile geprüft.

Zum Nachweis der anorganischen Beimengungen kann man auch die zerriebene Chocolade in einem Platinschälchen einäschern, die Asche in Salz- oder Salpetersäure lösen, filtriren und das Filtrat nach dem gewöhnlichen qualitativen Gang untersuchen.

15. Essig.

Chemische Charakteristik.

Der Essig ist eine Lösung von Essigsäure in Wasser. Der stärkste Essig — Essigsprit — enthält etwa 8—10 Procent Essigsäure, Weinessig 5—6, die übrigen Essigarten 3—5 Procent. Die Essigsorten werden je nach dem Materiale, aus dem sie durch Gährung gewonnen wurden, verschieden benannt, z. B. Weinessig, Branntweinessig, Obst-, Bieressig etc. Eine Art von Essig, der Holzessig, wird durch trockene Destillation des Holzes erzeugt. — Von den genannten Muttersubstanzen rühren auch die verschiedenen Beimengungen der Essigsorten her, verschiedene organische Säuren, Weinsäure (im Weinessig), Aepfelsäure (im Obstessig), Farbstoffe und Aetherarten. — Ungefärbte Essigsorten, z. B. Branntweinessig, werden häufig mit Caramel gefärbt.

Chemische Untersuchung.

Zur Verfälschung des Essigs werden verschiedene wohlfeile Mineralsäuren, Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, sowie scharfe organische Säuren, Wein- und Kleesäure (Oxalsäure), verwendet. — Man versucht auch manchmal, den geringen Gehalt des Essigs an Essigsäure durch Zusatz gewisser scharfer vegetabilischer Stoffe, wie Seidelbast, Ingwer, Pfeffer, Senf u. s. w., zu verdecken.

Zufällige Verunreinigungen rühren von der Bereitung oder Aufbewahrung des Essigs in metallenen Gefässen her und so kann der Essig Kupfer, Blei und Zink enthalten.

Freie Salz- oder Salpetersäure weist man am besten nach, wenn man etwa einen Liter des fraglichen Essigs der fractionirten Destillation (s. das Capitel über Destillation im allgemeinen Theil) unterwirft. Man destillirt erst die Hälfte der ganzen Flüssigkeit ab, wechselt dann die Vor-

lage, destillirt wieder etwa 250 CCm. ab, wechselt wieder und destillirt hierauf den Rest etwa 200 CCm. Die zwei letzten Partien enthalten dann schon so viel Salz- oder Salpetersäure, dass man sie ohne weiteres mit Silberlösung oder Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure nachweisen kann. (S. Nachweis der Säuren [Salz- und Salpetersäure] im allgemeinen Theil, qualit. Analyse.)

Freie Schwefelsäure weist man nach, indem man den Essig bis fast zur Syrupdicke eindampft, diesen Rückstand mit dem dreifachen Volum Alkohol mischt, nach einer Stunde filtrirt, das Filtrat bis auf ein geringes Volum eindampft, dann mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure und Chlorbarium auf Schwefelsäure prüft.

Freie Weinsäure wird nachgewiesen, indem man einen halben bis einen Liter des fraglichen Essigs in einer geräumigen Porcellanschale bis auf $^1/_{10}$ seines Volums eindampft, den Rückstand mit dem dreifachen Volum (des Rückstands) 90procentigen Alkohols versetzt, einige Stunden stehen lässt und dann abfiltrirt. Das Filtrat, welches nun die freie Weinsäure enthält, wird mit einer Lösung von essigsaurem Kali versetzt, mit Essigsäure stark sauer gemacht und stehen gelassen. Die Weinsäure scheidet sich nun als saures weinsaures Kalium (Weinstein) krystallinisch aus.

Die freie Oxalsäure (Kleesäure, Zuckersäure des Handels) wird nachgewiesen, indem man den Essig mit Ammoniak alkalisch macht und mit Chlorcalciumlösung versetzt. Weisser Niederschlag oder weisse Trübung rührt von oxalsaurem Calcium her und erweist demnach die Gegenwart von Oxalsäure.

Scharfe vegetabilische Stoffe, wie Seidelbast, Ingwer, Pfeffer, Senf etc., werden erkannt, wenn man den Essig mit kohlensaurem Natron oder Kali genau neutralisirt, die Flüssigkeit dann am Wasserbade vollständig verdampft und dann den

Geschmack des Rückstands prüft. War der Essig mit den genannten Stoffen verfälscht, so schmeckt der Rückstand brennend und scharf, im entgegengesetzten Falle mild salzig.

Die zufälligen Verunreinigungen (Blei, Kupfer, Zink) weist man nach, indem man den Essig mit etwas Salzsäure versetzt und dann ohne weiteres nach dem qualitativen Schema untersucht.

NB. Sollte der Essig stark gefärbt sein, so thut man gut, denselben zur Entfärbung, vor der eigentlichen Analyse, mit wenig Thierkohle zu digeriren. Man bringt zu diesem Zweck die Flüssigkeit an einen warmen Ort und fügt unter Umrühren messerspitzweise Thierkohle zu, bis die Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist. Hierauf filtrirt man, wascht die Kohle mit warmem Wasser aus und verfährt weiter wie oben angegeben.

16. Wein.

Chemische Charakteristik.

Der Wein im engeren Sinne ist eine aus dem zuckerreichen Traubensafte und in letzter Linie aus dem Most durch geistige Gährung entstandene Flüssigkeit. Sie besteht aus Wasser, Weingeist und anderen homologen Alkoholen, Aethern, ätherischen Oelen, Traubenzucker, Glycerin, Gummi und eiweissartigen Körpern, verschiedenen Pflanzensäuren, wie Weinsäure, Aepfelsäure etc., Farbstoffen, anorganischen Salzen und Kohlensäure.

Im weiteren Sinne versteht man unter Wein auch die aus den verschiedenen Obstarten (Aepfeln, Birnen etc.) auf ähnliche Weise, durch geistige Gährung ihrer zuckerreichen Säfte, erhaltenen Flüssigkeiten. — Die Obstweine weichen in ihrer Zusammensetzung vielfach sowohl von den Traubenweinen als auch unter einander ab, je nach den Hauptbestandtheilen der Obstart, aus denen sie entstanden. —

So z. B. enthält der Aepfelwein keine Weinsäure, dagegen aber viel Aepfelsäure.

Chemische Untersuchung.

Der Wein wird sehr häufig künstlich gefärbt. Wird die Färbung mit unschädlichen Pflanzensäften vorgenommen, so hat eine solche Verfälschung wenig zu bedeuten, ebenso die Färbung mit Campechen- oder Brasilienholz, da diese Zusätze den Geschmack des Weines in unangenehmer Weise verändern und dadurch selbst vom Genuss desselben abhalten. — Anders verhält es sich jedoch, wenn Weine mit Anilinfarben gefärbt werden, da das Anilin sowohl für sich als auch in Verbindung mit Säuren (in Form der verschiedenen Farben) giftig ist. — Die Giftigkeit der Anilinfarben soll jedoch nach Anderen nicht sowohl den Anilinfarben selbst als vielmehr den bisher häufig unvermeidlichen Verunreinigungen derselben mit giftigen Metallverbindungen (Quecksilber, Arsen), die zu ihrer Darstellung benutzt werden, sowie ihrer Verunreinigung mit Anilin selbst, oder mit Pikrinsäure zuzuschreiben sein.

Die Gegenwart von Anilin wird auf folgende Weise erkannt: Der fragliche Wein wird bis zur deutlich sauren Reaction mit Weinsäure angesäuert und hierauf am Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft. Der Rückstand wird mit kleinen Mengen Alkohol ausgezogen, die alkoholischen Auszüge filtrirt, eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und nöthigenfalls wieder filtrirt. Diese wässrige Lösung wird mit kohlensaurem Natron oder Kali alkalisch gemacht und dann 3—4 Mal mit immer frischen Portionen Aether in einem Kolben oder Schütteltrichter gut durchgeschüttelt. Die abgegossenen oder durch den Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennten Aetherauszüge werden auf einem Uhrglase verdunstet. Das Anilin bleibt als farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch (Anilin-

geruch) zurück. Auch Coniin und Nicotin bleiben bei dieser Operation als ölige Körper zurück, unterscheiden sich jedoch vom Anilin genügend durch den Geruch und die Reactionen des Anilins, wie sie im Capitel über Farben angegeben sind.

Die Anilinfarben selbst werden auf folgende Weise abgeschieden:

Es werden etwa 20 CCm. der Flüssigkeit zur Verjagung des Alkohols auf ihr halbes Volum eingedampft, die rückständige Flüssigkeit mit wenig Wasser verdünnt und diese Flüssigkeit mit Amylalkohol in einem Kölbchen gut ausgeschüttelt. Der Amylalkohol nimmt den Farbstoff auf und hinterlässt ihn nach dem Verdampfen in einem Porcellanschälchen (bei ca. 130°) als gefärbten Rückstand. Mit diesem Rückstand können nun die Reactionen auf Anilinfarben vorgenommen werden (s. das Cap. über Farben).

Die Reactionen auf Anilinfarben dürften häufig schon in der ursprünglichen Flüssigkeit gelingen [1]).

Haften den Anilinfarben anorganische Gifte, wie Arsen oder Quecksilber, an, so werden diese bei der Untersuchung auf anorganische (metallische) Verunreinigungen erkannt.

Der Wein kann grössere Mengen von Schwefelsäure theils frei, theils gebunden enthalten. — Die Quelle der freien Schwefelsäure im Wein ist entweder ein absichtlicher Zusatz einer solchen, oder das sogenannte Schwefeln der Weine, welches darin besteht, dass dem Weine schwefelige Säure zugesetzt wird. Man setzt die schwefelige Säure entweder als solche zu oder man erzeugt sie durch Verbrennen von Schwefel in den Weinfässern. Gebundene Schwefelsäure im Wein verdankt ihre Gegenwart einem Zusatz von Alaun oder Gyps.

---

[1]) Eine Färbung des Weines mit Fuchsin (Anilinroth) lässt sich sehr rasch und sicher mit dem Spectralapparate nachweisen. Fuchsinlösungen geben nämlich einen schönen breiten Absorbtionsstreifen zwischen den Frauenhoferischen Linien D und E, näher zu E.

Die freie Schwefelsäure kann so nachgewiesen werden, wie das beim Essig angegeben wurde.

Die Gegenwart von schwefeliger Säure oder schwefeligsauren Salzen weist man auf folgende Weise nach:

Eine Portion des Weines wird auf das halbe Volum eingedampft, dann in einem weiten und langen Reagircylinder mit verdünnter Schwefelsäure und einem Stück reinem Zink versetzt. Das sich entwickelnde Gas enthält bei Gegenwart von schwefeliger Säure Schwefelwasserstoff (entstanden durch Reduction der schwefeligen Säure durch nascirenden Wasserstoff). — Hält man nun an die Mündung des Reagircylinders ein mit essigsaurem Blei oder mit ammoniakalischer Silberlösung befeuchtetes Papier, so wird es schwarz oder braunschwarz.

Besonders zu erwähnen ist eine mögliche Verunreinigung des Weines mit Arsenik. Dieselbe kann statthaben, wenn zum Schwefeln der Weine arsenhaltiger Schwefel benutzt wird, oder wenn das Gefäss, in welchem der Wein aufbewahrt wird, früher mit Bleischrot (der immer etwas Arsen enthält) gereinigt wurde. Verunreinigungen und Verfälschungen mit Blei, ferner Kupfer, Zinn und Zink sind auch beobachtet worden. — Besonders häufig war früher die Verfälschung mit Blei. Blei wurde verwendet, um die überschüssige Säure des Weines abzustumpfen, oder geradezu um durch Zusatz von Bleizucker demselben einen süsslichen Geschmack zu ertheilen. — Zufällige Verunreinigung mit Blei kann durch Reinigung der Gefässe mit Bleischrot stattfinden.

Man weist die anorganischen Verunreinigungen im Weine nach, indem man denselben bis auf sein halbes Volum am Wasserbade eindampft und die (nöthigenfalls durch Thierkohle entfärbte [1]) wässrige Flüssigkeit nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema prüft.

---

[1]) Siehe Essig.

Kann man flüchtige Körper (wie Quecksilber [bei Anilinfarben] oder Arsen) ausschliessen, so kann man den Wein zur Trockne eindampfen, den Rückstand in einer Platinschale veraschen, die Asche in verdünnter Salz- oder Salpetersäure lösen und diese Lösung nach dem qualitativen Schema untersuchen. — Will man genau auf kleine Mengen anorganischer Verunreinigungen prüfen, so empfiehlt es sich, den Wein am Wasserbade zur Trockne einzudampfen, den Rückstand mit Salzsäure unter öfterem Zusatz kleiner Mengen chlorsauren Kali's zu erwärmen, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht, hierauf durch stärkeres Erhitzen das Chlor zu vertreiben, die Flüssigkeit mit Wasser zu verdünnen, zu filtriren und das Filtrat nach dem qualitativen Schema zu behandeln.

Kranke Weine. Die übermässige Säure (Essigsäure) mancher Weine wird häufig bedingt durch Mycoderma aceti, einem Pilz, der im Alkohol die Essiggährung bewirkt.

Bittere Weine verdanken ihre Bitterkeit häufig einer Alge, welche aus knotigen, verästelten, krummen Fäden besteht; man findet in deren Gesellschaft kleine kugelige Körperchen. — Die mikroskopische Untersuchung eines bitteren Weines kann demnach oft entscheiden, ob der Verdacht etwa eines absichtlich zugesetzten bitteren giftigen Alkaloids gerechtfertigt sei oder nicht.

Trübe umgeschlagene Weine verdanken ihre Trübung der Gegenwart von Hefe. Diese bildet unter dem Mikroskop entweder einzeln stehende, oder zu verästelten Gebilden zusammengesetzte Kugeln.

Fadenziehende, sogenannte lange Weine entstehen in Folge der Bildung eines besonderen Fermentes, welches aus zu Schnüren aneinandergereihten Kügelchen besteht.

17. Branntweinarten und Liqueure.

Chemische Charakteristik.

Mit dem Namen Branntwein bezeichnet man, durch Destillation von gegohrenen Frucht- oder Obstmaischen erhaltene, alkoholreiche und fuselhaltige Getränke.

Liqueure nennt man Flüssigkeiten, die Weingeist, sehr viel Rohrzucker, verschiedene Gewürzauszüge und flüchtige Oele enthalten.

Unter den Branntweinsorten und Liqueuren wären zu erwähnen:

Der Weinbranntwein (Franzbranntwein, Sprit, Cognac) erzeugt durch Destillation der gegohrenen Weintrebern; der Rum und Tafia, aus dem gegohrenen Safte des Zuckerrohrs oder des Zuckerahorns; Gin und Whisky, durch Gährung und Destillation aus Malz und Wachholderbeeren bereitet; Kirschwasser, erzeugt durch Gährung und Destillation aus schwarzen Kirschen mit den Kernen. Aus Pflaumen wird der Slibowitz, aus Korn und Kartoffeln der Korn- und Kartoffelbranntwein bereitet. Aus einer kleinen, in Dalmatien wachsenden Kirsche, bereitet man den Maraskino. Der Arac wird erzeugt entweder aus Reis und Zucker durch Gährung und Destillation und Versetzen des Destillats mit Kokossaft, oder aus Reis und den Samen der Arecapalme.

Absinth ist ein weingeistiges Getränk, welches flüchtige Oele, Wermuthöl, Zimmtöl, Anisöl, Nelkenöl, Angelicaöl etc. enthält und gemeiniglich durch Auszüge frischer Spinatblätter, Eppig oder Petersilie grün gefärbt ist.

Die sogenannten Persiko-Aquavite sind weingeistige Flüssigkeiten, die durch Destillation über bitteren Mandeln, oder durch Zusatz von Bittermandelöl bereitet werden.

Das Goldwasser wird mit Blattgold bereitet.

Die meisten Liqueure werden, wie schon oben erwähnt,

mit verschiedenen Gewürzen und Gewürzauszügen versetzt und erhalten von letzteren ihre Namen, z. B. Vanille-Liqueur von der Vanille u. s. w.

Chemische Untersuchung.

Die Verunreinigungen der in diese Kategorie gehörigen Getränke können sehr zahlreiche sein. Vor allen wären zu erwähnen: Essigsäure, Ammoniak, Kupfer, Zink, Alaun, Blei und Arsenik. Die Essigsäure bildet sich zwar in geringen Mengen schon in der Maische, doch werden Branntweine oft auch absichtlich mit Essig destillirt, um deren Geruch und Geschmack zu verbessern. Obwohl nun die Essigsäure an und für sich nicht als gesundheitsschädlich angesehen werden kann, so wirkt ihre Gegenwart doch in soferne nachtheilig, als ein solcher Branntwein aus Kupfergeräthschaften viel leichter Kupfer aufnimmt, als ein säurefreier. Findet man daher, dass ein Branntwein blaues Lackmuspapier stark röthet, so hat man alle Ursache denselben auf Kupfer zu prüfen. Aehnlich verhält es sich mit einem Gehalte des Branntweins an Ammoniak. Ammoniak kann sich auch schon aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Maische bilden. In kleinen Mengen wirkt es an und für sich nicht schädlich, doch befähigt es den Branntwein gleichfalls, Kupfer aufzunehmen.

Man prüft den Branntwein auf Ammoniak, indem man 100—200 Grm. mit reiner Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und am Wasserbade zur Trockne verdunstet. Den Rückstand nimmt man mit wenig Wasser auf, filtrirt und verdunstet das Filtrat bei gelinder Wärme. Es bleiben, wenn der Branntwein Ammoniak enthielt, Krystalle (Salmiak) zurück, die beim Erhitzen am Platinblech herumhüpfen und sich verflüchtigen; erwärmt man einen Theil dieser Krystalle mit Kalkwasser in einer Eprouvette, so ent-

weicht Ammoniak, welches an dem Geruche und durch Bläuung eines befeuchteten rothen Lackmuspapiers erkannt wird.

Die übrigen anorganischen Verunreinigungen (wie Alaun, der zum Klären verwendet wird, Kupfer und Zink, von Kupfer- und Zinkgefässen herrührend, Blei von bleihaltigen Verzinnungen oder von Zusatz essigsauren Bleies [Bleizuckers], arsenige Säure, die manchen Branntweinen zum Zerstören des Fuselgeruchs zugesetzt wird) erkennt man leicht, wenn man etwa 500 Grm. Branntwein mit reiner Salzsäure bis zur sauern Reaction versetzt, am Wasserbade zur Trockne verdunstet, den Rückstand in heissem Wasser löst, nöthigenfalls filtrirt und das Filtrat nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema untersucht.

NB. Es ist vorgekommen, dass man Säufern, um ihnen das Branntweintrinken abzugewöhnen, zum Getränk Brechweinstein (weinsaures Antimonoxyd-Kalium) zugesetzt hat. Man wird einen solchen Zusatz durch den Nachweis des Antimons, nach der oben für anorganische Verunreinigungen überhaupt angegebenen Methode constatiren.

Auf einen Gehalt an Kupfer hat man bei dem grün gefärbten Absinth zu achten, da selber manchmal schon mit Kupferacetat gefärbt angetroffen wurde, ferner auf Kupfer und Zink bei dem sogenannten Goldwasser, da zu dessen Bereitung manchmal unächtes Blattgold (eine Legirung von Kupfer und Zink) verwendet wird.

Ein Gehalt an Blausäure kann bei geistigen Getränken, die durch Gährung und Destillation gewisser Blausäure liefernder Obstarten (Pflaumen etc.) dargestellt wurden, ferner bei solchen, die durch Destillation über bitteren Mandeln bereitet, oder durch Zusatz von ätherischem Bittermandelöl parfümirt werden, vorkommen. Das ätherische Bittermandelöl wird manchmal durch das an und für sich giftige Nitrobenzol ersetzt und es kann daher dem Chemiker auch noch die Frage vorgelegt werden, ob die nach bitteren Mandeln

riechende Flüssigkeit Nitrobenzol enthalte. Näheres über Bittermandelöl und über den gleichzeitigen Nachweis von Blausäure, Bittermandelöl und Nitrobenzol, siehe im Capitel: „Untersuchung der Parfüme“.

Liqueure werden manchmal mit Anilinfarben, besonders häufig mit Fuchsin (Salz des Rosanilins) gefärbt. Näheres über diese Stoffe sowie über deren Nachweis, siehe im Kapitel „Wein“.

Färbungen der Getränke mit Gutti (Gummigutt), sind auch schon (bei Absynth) beobachtet worden. Der Nachweis geschieht in der Weise, dass man die Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne bringt, den trockenen Rückstand mehrere Male mit Alkohol auszieht, die vereinigten Alkohol-Auszüge in einem Bechergläschen am Wasserbade verdunstet, den Rückstand mit Chloroform übergiesst und unter häufigem Umrühren längere Zeit stehen lässt. Der Chloroformauszug wird nun in einem Kölbchen verdunstet, der Rückstand mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron anfangs mässig erwärmt und dann zum Kochen erhitzt. Das Guttiharz löst sich nun auf und wird beim Versetzen dieser Lösung mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure, als schön gelber Körper gefällt. Diesen Niederschlag kann man nun (auf einem Filter) sammeln und in concentrirter Schwefelsäure lösen; beim Verdünnen dieser Lösung mit viel Wasser, wird das Harz wieder unverändert abgeschieden.

18. Bier.

Chemische Charakteristik.

Die aus dem Malzauszug und den Bestandtheilen des Hopfens durch die Vermittlung der Hefe gegohrene Flüssigkeit, nennt man Bier. Durch das Malzen (Keimen des Getreides, der Gerste) wird dasjenige Ferment — die Diastase

— erzeugt, welches beim Brauprocess die Umwandlung des Stärkemehls in Zucker bewirkt. Diese Umwandlung wird herbeigeführt wenn man das zerkleinerte (geschrotete) Malz mit Wasser bei mässiger Wärme digerirt. Die so entstehende wässrige Lösung (Malzauszug, Bierwürze) ist eine an Zucker und Dextrin reiche Flüssigkeit, die, mit Hopfen gekocht und dann vergohren, das Bier darstellt. Die Bestandtheile des Hopfens, ätherisches Oel, Harz und Gerbestoff, ertheilen dem Biere nicht nur ein angenehmes Aroma und einen angenehm bitteren Geschmack, sondern bewirken auch, dass das Bier haltbar wird.

Die Bestandtheile des Bieres sind: Stärkezucker (Malzzucker), Dextrin (Malzgummi), Eiweisskörper, Fett, Alkohol, Kohlensäure, anorganische Salze wie phosphorsaure Alkali- und Kalksalze, ferner auch milchsaure Salze, ätherisches Oel, Hopfenbitter, Hopfenharz, Gerbsäure. Die Farbstoffe des Bieres sind: Caramel, Glucin-, Apuglucinsäure etc. Um den Geschmack des Bieres zu verbessern, erhält es manche Zusätze, theils unschädliche, wie Anis, Fenchel, Zimmt, Coriander, Kümmel, Wachholderbeeren, Kochsalz, Bitterklee, Kardobenedictenkraut, Quassia, Enzian, Buchsbaumholz etc., theils giftige, wie Kokkelskörner (Semina Cocculi), -Pikrotoxin-, Krähenaugenpulver (Pulvis nucum vomicarum), Strychnin und Brucin enthaltend. Auch ein Zusatz von Aloë oder Pikrinsäure wäre möglich. Das Vorkommen dieser giftigen Zusätze wird jedoch vielfach, und wahrscheinlich mit Recht, bestritten.

Chemische Untersuchung.

Unter den metallischen Verunreinigungen des Bieres wären wie beim Wein, Branntwein etc., wieder zunächst diejenigen zu erwähnen, die zufällig in Folge der Bereitung oder Aufbewahrung in Kupfer- und Zinkgefässen vorkommen. Man hat also auf einen etwaigen Kupfer-, Blei- oder Zinkgehalt zu achten. Als absichtlich zugesetzte anorganische,

theils unschädliche theils schädliche Verunreinigungen wären zu erwähnen: Kreide, Magnesia, Pottasche, Soda zur Verbesserung (Neutralisation) eines saueren Bieres; Eisenvitriol, Alaun, Kochsalz, um dem Biere einen adstringirenden, reizenden Geschmack zu verleihen.

Die anorganischen Verunreinigungen weist man nach, indem man eine nicht zu geringe Quantität des Bieres zur Trockne verdampft, den Rückstand in einer Platinschale verascht, die Asche mit Wasser und etwas Salzsäure behandelt und die Lösung nach dem qualitativen Schema untersucht. Wäre die Gegenwart flüchtiger Körper (wie Arsenik) zu vermuthen, so empfiehlt sich die Methode der Digestion mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, wie sie im Kapitel „Wein" angegeben wurde.

Auch freie Schwefelsäure soll, wiewohl eine solche Verunreinigung nicht sehr wahrscheinlich ist, dem Biere manchmal zugesetzt werden, um eine Flüssigkeit von besonderer Klarheit zu bekommen. Um eine solche Verfälschung nachzuweisen, verfährt man wie das bei „Essig" angegeben wurde.

Ueber den Nachweis einer Verfälschung mit einem der früher genannten Alkaloide: Strychnin, Brucin, Pikrotoxin siehe im Abschnitt „gerichtlich chemische Untersuchungen" (Prüfung auf Alkaloide).

Eine Verfälschung mit Pikrinsäure kann auf folgende Weise erkannt werden:

Das fragliche Bier wird bis auf 1/3 seines Volums eingedampft und mit einer saueren schwefelsauren Cinchoninlösung versetzt; bei Gegenwart von Pikrinsäure entsteht eine starke gelbe Fällung.

Man kann auch ein Stück weisses Woll- oder Seidenzeug mit dem durch Eindampfen concentrirten Bier längere Zeit erwärmen; enthält dasselbe Pikrinsäure, so wird das weisse Zeug gelb gefärbt; die gelbe Farbe lässt sich mit Wasser nicht auswaschen.

Ein Gehalt an Aloëharz giebt sich auf folgende Weise zu erkennen:

Das Bier wird zur Trockne verdampft, der vollkommen trockene Rückstand gepulvert und das Pulver so lange mit immer frischen Portionen Wasser ausgezogen, so lange dieselben noch etwas aufnehmen, was durch Verdampfen eines kleinen Theiles des wässrigen Auszugs am Platinblech erkannt wird. Hierauf wird das Pulver auf gleiche Weise mit Aether erschöpft. Das was nun als in Aether unlöslich zurückbleibt, ist Aloëharz, wenn es bitter schmeckt und in wässriger Sodalösung leicht löslich ist. Auch eine wässrige Oxalsäurelösung nimmt etwas Harz auf und giebt dann mit Tanninlösung einen reichlichen Niederschlag.

Mit starker Salpetersäure gekocht löst sich das Harz mit gelbrother Farbe. Verdampft man diese Lösung und nimmt den Rückstand mit siedendem Wasser auf, so entsteht beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit Kali und Cyankalium eine blutrothe Färbung.

Als Anhang zu den Nahrungs- und Genussmitteln soll hier noch einen Platz finden der Tabak.

19. Tabak.

Chemische Charakteristik.

Der Tabak, der als Rauch- oder Schnupftabak Verwendung findet, ist bekanntlich nichts anderes, als das Blatt der Tabakpflanze. Seine Bestandtheile sind: anorganische Salze, ferner Salze mit organischen Säuren, Wachs, Fett, stickstoffhaltige Substanzen, wie Eiweisskörper, und das für die Tabakpflanze charakteristische Nicotin. Der Tabak wird mannigfachen Operationen unterworfen (Gährungsprocessen, Beizen), die im Grossen und Ganzen bezwecken, den Tabak haltbarer zu machen, den allzugrossen Nicotingehalt des-

selben herabzudrücken und in ihm ein angenehmes Parfüm zu entwickeln. Die Beizen oder Saucen bestehen gewöhnlich aus Lösungen von Kochsalz, Salpeter, Salmiak, salpetersaurem Ammoniak, ferner aus zuckerhaltigen, weingeistigen und organisch sauern, sowie gewürzhaften Substanzen.

Chemische Untersuchung.

Zunächst sind es gewisse durch Unwissenheit als Beizmittel verwendete schädliche Körper, die hier erwähnt werden sollen; wie Eisen- und Kupfervitriol, Alaun, Quecksilberchlorid (Sublimat) und Bleizucker. Die Schnupftabake werden ausserdem noch manchmal mit Mennige oder Zinnober versetzt; ja man will auch schon Auripigment angetroffen haben. Diese Beimengungen werden sich manchmal schon durch auffallend schwarze, oder besonders lichte, hellgelbe Farbe des Schnupftabaks zu erkennen geben. Auch eine Untersuchung mit der Lupe oder dem Mikroskop dürfte nicht überflüssig sein.

Die löslichen Verunreinigungen wie Eisen- und Kupfervitriol (schwefelsaures Eisenoxydul und Kupferoxyd), Alaun (schwefelsaure Thonerde), Sublimat (Quecksilberchlorid) und Bleizucker (essigs. Blei), wird man sehr leicht nachweisen, wenn man den Schnupftabak oder den zerschnittenen Rauchtabak einige Zeit mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure digerirt und die abfiltrirte Flüssigkeit direct nach dem qualitativen Schema untersucht.

Will man einen Schnupftabak auf Mennige (Bleioxyd und Bleidioxyd) prüfen, so kocht man ihn mit verdünnter Salpetersäure, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelsäure oder Schwefelammonium auf Blei.

Will man auf Zinnober prüfen, so wird der Schnupftabak mit Königswasser gekocht, filtrirt, das Filtrat am Wasserbade verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst

und mit Kali oder Schwefelwasserstoff auf Quecksilber reagirt.

Auf Auripigment (Schwefelarsen) prüft man, indem man den Tabak mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, filtrirt, und das Filtrat mit Salzsäure ansäuert. Ein gelber Niederschlag zeigt die Gegenwart von Schwefelarsen an.

Es giebt Schnupfer, die eine Vorliebe für sauere Tabaksorten haben. Es soll demnach vorkommen, dass dem Tabak auch starke Mineralsäuren — Salzsäure — zugesetzt werden. Man kann eine freie Salzsäure (überhaupt jede freie flüchtige Säure) nachweisen, indem man eine Portion des fraglichen Schnupftabaks mit Wasser in eine Retorte bringt und destillirt. Das Destillat (in der Vorlage) wird die freie Säure enthalten, auf die nun direct reagirt werden kann. Das Destillat mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber versetzt, giebt bei Gegenwart von Salzsäure wie bekannt, einen weissen, käsigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Es soll vorgekommen sein, dass sehr schwachen Tabaksorten (mit geringem Nicotingehalt), Blätter und Auszüge von Tollkirschen (Atropa Belladonna), Bilsenkraut (Hyoscyamus niger), Stechapfel (Datura strammonium), sowie Opium oder Opiumtinctur beigemischt wurde. Den Nachweis einer solchen Verfälschung wird entweder der Botaniker führen (aus dem Bau der Blätter), oder der Chemiker, durch Nachweis der betreffenden Alkaloide. Atropin (Daturin) bei Belladonna und Datura strammonium, Hyoscyamin, bei Hyoscyamus, und Morphin sowie die übrigen Alkaloide des Opiums, Codein, Narcotin etc., bei einer Verunreinigung mit Opium.

Man wird die Alkaloide nachweisen, indem man sich einen wässrigen Auszug aus einer genügend grossen Menge des fraglichen Tabaks macht, und diesen filtrirten wässrigen Auszug dann so untersucht, wie das für die Auffindung

Metallgeschirre.

Wie die Thongeschirre, so werden auch manchmal gewisse Metallgeschirre (Eisen) mit bleihaltigen Glasuren versehen. — Man prüft sie wie die Thongeschirre.

Unter den Metallgeschirren wären diejenigen aus reinem Silber oder Gold absolut unschädlich, diese kommen aber nur selten vor und dürften auch wegen der Weichheit dieser Metalle unpraktisch sein.

Hingegen kommen mit Kupfer legirte Silbergeschirre häufig in Verwendung und können dann gesundheitsschädlich werden, wenn sie längere Zeit mit sauern oder leicht gährenden Speisen und Flüssigkeiten in Berührung bleiben. Die zugesetzte oder durch Gährung entstandene Säure kann nämlich eine nicht unbedeutende Menge Kupfer auflösen. Dies kann sogar bei besseren Silbersorten, z. B. bei 12löthigem Silber (welches in 16 Loth 12 Loth Silber und 4 Loth Kupfer enthält) vorkommen.

Man weist das Kupfer in der dem Silbergeschirr entnommenen, klar filtrirten Lösung sehr leicht nach: mit Ammoniak (azurblaue Farbe), mit Ferrocyankalium (braune Fällung oder röthliche Färbung) und mit Schwefelammon (schwarze Fällung).

Kupferne Geschirre sind absolut zu verwerfen, wenn sie nicht gehörig verzinnt, d. h. mit einer Lage Zinn überzogen wurden, doch birgt die Verzinnung selbst manche Gefahren in sich, da das Zinn häufig bleihaltig, manchmal sogar zinkhaltig gefunden wird.

Bei der Prüfung der Verzinnungen achtet man zunächst darauf, ob sich keine schadhaften Stellen, an denen das Kupfer sichtbar ist, vorfinden. Man achtet auf die Farbe und den Glanz der Verzinnung. Eine bleifreie Verzinnung ist fast silberweiss, glänzend und färbt beim Reiben mit den Fingern nicht ab. Eine bleihaltige ist

II.

Küchengeräthe, Farben,

(Kleiderstoffe, Toilettengegenstände, Spielzeug etc.)

Beleuchtung.

II. Küchengeräthe, Farben,
(Kleiderstoffe, Toilettengegenstände, Spielzeug etc.)
Beleuchtung.

I. Küchengeräthe.

Thongeschirre.

Bei den Thongeschirren ist es nur die häufig angewandte Bleiglasur, die bei schlechter Bereitung gesundheitsschädlich werden kann; es tritt dieser Fall entweder dann ein, wenn das Geschirr mit dem zur Glasur verwendeten Bleioxyd nicht lange und stark genug gebrannt, so dass nicht alles Blei in ein unlösliches Silicat (kieselsaures Blei) verwandelt wird, oder dann, wenn man zu viel Bleiglätte (Bleioxyd) verwendet, so dass auch bei starkem Brennen, nicht alles in ein Silicat verwandelt werden kann. — Die Prüfung, ob ein Thongeschirr eine gesundheitsschädliche Bleiglasur besitzt, wird auf folgende Weise vorgenommen.

In das fragliche Geschirr bringt man 1 Theil Kochsalz, 2 Theile starken Essig und etwa 50 Theile Wasser, kocht diese Mischung im Gefässe unter Umrühren längere Zeit, lässt dann erkalten und prüft die Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff auf Blei; bei Anwesenheit von Blei wird mit Schwefelsäure ein weisser, mit Schwefelwasserstoff ein schwarzer Niederschlag entstehen.

Der Topf kann auch mit verdünntem Essig allein, ohne Kochsalzzusatz, ausgekocht und die Flüssigkeit auf Blei geprüft werden.

Zusatz von einigen Körnchen Salpeter in einem Tiegel einäschern, die Asche in Salz-, Salpetersäure oder Königswasser lösen, und die mit Wasser verdünnte und filtrirte Lösung, nach dem Verjagen der überschüssigen Säure am Wasserbade, nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema untersuchen.

Diese Methode eignet sich besonders für Zuckergebäck und dergleichen.

2. Im andern Falle kann man die Substanz in einer Porcellanschale mit Salz- oder Salpetersäure oder mit Königswasser auskochen und die mit Wasser verdünnte, filtrirte und wie oben vom Säureüberschuss befreite Lösung, wie früher untersuchen.

Diese Methode eignet sich besonders für die Untersuchung gefärbter fester Körper: Holz, Stoff, Kautschuk u. dgl., die folgende auch für eingedampfte Flüssigkeiten.

3. Die Substanz wird mit Salzsäure unter häufigem Zusatz kleiner Mengen (Federmesserspitzvoll) chlorsauren Kalis längere Zeit mässig — etwa am Wasserbade — erwärmt, bis dieselbe deutlich nach Chlor riecht, hierauf die Flüssigkeit bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs stärker erhitzt, dann mit Wasser verdünnt, filtrirt, und das Filtrat nach dem qualitativen Schema untersucht.

Blieb bei der Methode 1. etwas, in Säuern Unlösliches zurück, so wird es weiter so untersucht, wie das im allgemeinen Theil für Körper, die in Säuern unlöslich sind, angegeben ist. Die Rückstände bei den Methoden 2. und 3. können, nachdem sie am Filter gewaschen wurden, in einem Platintiegel eingeäschert und wie die unlöslichen Körper bei Methode 1., weiter untersucht werden.

Es sei hier speciell darauf aufmerksam gemacht, dass weisser Kautschuk, der zur Verfertigung von Spielzeug oder Saugvorrichtungen für Säuglinge häufig Anwendung findet, oft grosse Mengen von Zinkoxyd enthält. Dasselbe wird sich leicht nachweisen lassen, wenn man das zu prüfende, nöthigenfalls zer-

bläulichweiss, mehr matt und färbt beim Reiben die Finger schwärzlich. — Auf Blei und Zink prüft man ferner, indem man in dem Geschirr sehr verdünnte Salpetesärure durch einige Zeit kocht. — Die salpetersaure Lösung wird nach dem qualitativen Schema geprüft.

Noch verwerflicher als Kupfer- sind Messinggeschirre (Messing ist eine Legirung aus Kupfer und Zink).

Die aus Neusilber (einer Legirung von Kupfer, Nickel und Zink) bereiteten Geschirre sind, obwohl sie Zink und Kupfer enthalten, unschädlich, wenn man nicht in ihnen saure oder leicht gährende Speisen längere Zeit aufbewahrt. — Synonim mit Neusilber: Argentan, Weisskupfer, Pakfong. —

Chinasilber, Alpaka, Alfénide, Christoflemetall, sind galvanisch versilberte Neusilbersorten.

Unter dem Namen Weisskupfer (weisser Tombac) kommt eine Legirung aus Kupfer und Arsenik und eine aus Kupfer, Nickel und Antimon vor. Die erstere, arsenhaltige, erkennt man leicht, wenn man sie vor dem Löthrohre erhitzt, an dem für Arsen charakteristischen Knoblauchgeruch. — Beide Legirungen untersucht man übrigens nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema. — Dass namentlich die arsenhaltige nicht als Koch- oder Trinkgefäss benutzt werden darf, liegt auf der Hand.

Zinngefässe gelten als unschädlich, sofern sie nicht Blei oder Zink enthalten. Ueber die Untersuchung siehe vorher bei der Untersuchung der Verzinnungen.

Gefässe aus Blei und Zink, also aus Metallen, die in nicht unbeträchtlicher Menge, als doppelt kohlensaure Salze, schon in kohlensaurem Wasser löslich sind, sind absolut schädlich; Zinkgefässe dürften jedoch zur Aufbewahrung trockener Speisen nicht geradezu zu verwerfen sein, namentlich dann, wenn selbe mit einer unschädlichen (Oel-) Farbe bestrichen sind. — Ob ein Gefäss aus Blei oder Zink

etwas Wasser und fügt dann einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, so löst sich das Anilin zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit wird von Chlorkalklösung schön blau gefärbt.

Wird die oben angeführte wässrige, schwefelsaure Anilinlösung mit einem Körnchen Salpeter versetzt und lässt man dann an der Wand des Gefässes vorsichtig concentrirte Schwefelsäure zufliessen, so entsteht an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ein prächtig violetter Ring.

Nachweis und Reactionen der Anilinfarben. Die zu untersuchende Substanz (abgeschabte Farbe, zerschnittenes Zeug, Abdampfrückstand) wird mit Alkohol erst verrieben (in einer Reibschale) und dann längere Zeit digerirt. Die klar abgegossene Lösung hinterlässt beim Verdampfen den Farbstoff, dieser wird in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und diese Lösung mit Amylalkohol ausgeschüttelt, der dann verdunstet den Farbstoff zurücklässt. Man beachte die Farbe der ammoniakalischen und Amylalkohollösung, sowie die Farbe des Rückstands.

Mit diesem Rückstand verfährt man nun nach folgender Tabelle: [1])

NB. Vom Hauptrückstande werden zu den folgenden Reactionen ganz kleine Portionen (Körnchen) auf Uhrgläser gebracht, die auf schwarzes oder weisses Papier gestellt werden, je nachdem der Niederschlag oder die Färbung licht oder dunkel wird, und die Reagentien nur tropfenweise mit einem Glasstabe zugefügt.

---

[1]) Die Tabelle ist im Wesentlichen nach den Angaben von Dragendorff (Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte, Petersburg 1872) zusammengestellt.

Name.	Farbe der ammoniakalischen Lösung	Farbe der Lösung in Amylalkohol und des Rückstands	Reactionen des Rückstands von der Lösung in Amylalkohol.							
			Concentrirte Schwefelsäure	Officinelle Salpetersäure	Aetzammoniakflüssigkeit	Der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst giebt mit			Der Rückstand in Salzsäure gelöst giebt mit	
						Jodlösung	Kaliumwismuthjodid	Kaliumquecksilberjodid	Platinchlorid	Goldchlorid
Anilinroth (Fuchsin)	fast farblos	tiefroth, Rückstand blauroth	löst gelb	löst grün, dann braun, beim Verdünnen wieder roth	löst rothviolett, Lösung wird schnell entfärbt	grünliche Färbung	keinen oder geringen Niederschlag	violetrothen Niederschlag	—	grünliche Fällung
Anilinviolett	fast farblos	tiefviolettroth, Rückstand violett	löst dunkelgelb bis braun	löst braun, dann tief smaragdgrün, mit Wasser rothbraun	löst violett, später fast farblos	grünliche Färbung	schwärzliche Fällung	blauen Niederschlag	blaue Fällung	schwärzliche Fällung
Anilinblau, unlösliches	missfarben	rothbraun, Rückstand bläulich	färbt blutroth bis braun	löst blau	löst farblos	grünliche Färbung	—	—	—	—
Anilinblau, lösliches	röthlich	gelblich, Rückstand blau	färbt blutroth bis braun	löst blau	löst farblos	grünliche Färbung	—	—	—	—
Anilingelb	dunkelbraun	gelb, Rückstand gelb	löst gelb	löst gelblich	löst orange	—	—	schwache Trübung	—	—
Anilinorange	braun	gelbgrün, Rückstand bräunlich	löst bräunlich	löst blassgelblich	löst röthlich	—	—	schwache Trübung	—	—
Anilingrün	erst blau, dann violett, erblassend	lichtblau, Rückstand schwarzblau	löst dunkelorange bis gelbbraun	löst dunkelorange	löst blau, dann violett, später farblos	dunkelgrüne Färbung	—	dunkelgrüne Fällung	—	—
Anilinbraun	hellbraun und missfarben	tiefbraun, grün fluorescirend, Rückstand braun	macht nicht dunkler	löst braun	löst schwer und bräunlich	keine Fällung, aber rothe Färbung	braune Fällung	rothbraune Fällung	braune Fällung	braune Fällung
Corallin	prachtvoll purpurfarben	himbeerroth, Rückstand rothbraun, mit Ammoniak purpurfarbig.	löst gelb	löst gelb	löst purpurfarben	—	—	—	—	—
Pikrinsäure	gelb	gelb, Rückstand gelb	löst bräunlichroth	löst gelb	löst gelb	—	—	—	—	—
Anilinneuviolett	fast farblos	violett, Rückstand schillernd	löst blutroth	löst tiefblau	löst violett, später nicht farblos	grünliche Färbung	—	—	—	—

b. Cardol.

Man digerirt die zu untersuchende gefärbte Masse mit Aether, derselbe löst das Cardol. Schreibt man nun mit dieser Lösung auf weisses Papier oder weisser Leinwand und benetzt die Schriftzüge mit Kalkwasser, so werden sie bei Gegenwart von Cardol intensiv schwarz. Diese schwarze Farbe wird weder von verdünnten Säuren, noch von Alkalien angegriffen.

c. Gummigutt (Gutti).

Die zu untersuchende gelb gefärbte Masse wird mehrere Male mit starkem (98-percentigem) Alkohol ausgezogen. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden in einem Becherglase am Wasserbade verdunstet. Den Rückstand übergiesst man mit Chloroform und lässt ihn unter häufigem Umrühren längere Zeit stehen. — Der Chloroformauszug wird nun in einem Kölbchen verdunstet, der Rückstand mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron anfangs mässig erwärmt und dann zum Kochen erhitzt. Das Guttiharz löst sich nun mit gelbrother oder hyacinthrother Farbe auf und wird beim Versetzen dieser Lösung mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure, als schön gelber Körper gefällt. — Diesen Niederschlag kann man nun auf einem Filter sammeln und in concentrirter Schwefelsäure lösen; beim Verdünnen dieser Lösung mit viel Wasser wird das Guttiharz wieder unverändert abgeschieden.

Es ist wohl kaum nöthig, darauf hinzuweisen, dass die meisten Toilettegegenstände (wie Fächer etc.), Textilwaaren, Spielzeug, Oblaten etc. etc. gewöhnlich nur wegen der zu ihrer Färbung benützten Stoffe, Gegenstände medicinalpolizeilich-chemischer Untersuchung werden und dass mithin

an und für sich ein unschädlicher vegetabilischer, das Fixirungsmittel aber, nämlich dasjenige, mit Hilfe dessen es am zu färbenden Zeug haftet, häufig giftig. — Solche giftige Beizen sind: Kupfer-, Arsen-, Quecksilber-, Zink-, Zinn- und Bleiverbindungen.

Chemische Untersuchung.

Vor allem sei erwähnt, dass der zu untersuchende Farbstoff vom Gegenstande, an dem er haftet, entfernt werden muss. Befindet er sich auf Holz, Metall oder auf Zuckergebäck und dergleichen, so wird er so gut als möglich abgeschabt.

Hat man gefärbte Stoffe zu untersuchen, so wird ein Stück ausgeschnitten und zerkleinert; ist ein Stoff an verschiedenen Stellen verschieden gefärbt (gedruckt), so werden die einzelnen Muster sorgfältig ausgeschnitten und gesondert untersucht. Gefärbte Flüssigkeiten werden entweder so stark als möglich eingeengt oder zur Trockne verdampft.

Immer wird das zu untersuchende Object in zwei Theile getheilt, der eine dient zur Prüfung auf anorganische Farbstoffe und Beizen, der andere auf organische Farbstoffe.

1. Untersuchung auf anorganische Farbstoffe und Beizen.

Zunächst hat man nun bei der Untersuchung auf anorganische Körper die organischen Verunreinigungen (Holz, Gespinnstfasern, Stärke etc.), fortzuschaffen; [1]) dies kann auf verschiedene Weise geschehen:

1. Hat man Grund, flüchtige Verbindungen (z. B. Quecksilbersalze) auszuschliessen, so kann man die Substanz unter

[1]) Reine Farben werden natürlich ohne Weiteres nach dem qualitativen Schema untersucht.

Chemische Untersuchung.

Vom Standpunkt des Arztes beschränkt sich die chemische Untersuchung darauf, zu entscheiden, ob das Petroleum noch Bestandtheile enthält, die leicht eine Explosion verursachen könnten. Zur Erkennung dieses Umstandes bedient man sich eines der folgenden Verfahren.

1. Man giesst in eine Untertasse eine circa 1 Ctm. hohe Schicht des Petroleums (von Zimmertemperatur) und lässt in diese Schicht ein brennendes Zündhölzchen fallen. Das Zündhölzchen darf ein gutes Petroleum nicht entzünden, sondern muss untersinken und erlöschen. — Sicherer ist folgendes Verfahren:

2. In einen Porcellantiegel (Glühtiegel) von ca. 7 Ctm. Weite, welcher etwa in einen Ring der Berzeliuslampe oder in ein Platindreieck gesteckt ist und dessen Deckel man in der Nähe behält, giebt man eine daumenbreit dicke Schicht des Petroleums und erwärmt bei eingesenktem Thermometer mit einer kleinen Weingeistflamme bis auf 35° C. Sobald nach Beseitigung der Flamme die Temperatur auf 32° herabgesunken ist, wirft man ein circa 2,5 Ctm. langes brennendes Holzspänchen (1/8 Zündhölzchen) in das Petroleum. Das Hölzchen muss wie früher untersinken und erlöschen, ohne das Petroleum zu entzünden. Fände Entzündung statt, so bedeckt man den Tiegel mit dem Deckel.

Man thut gut, das Experiment zu wiederholen, um vor Täuschung bewahrt zu sein.

Kerzen. Es soll vorkommen dass Kerzen mit Arsen präparirt werden um ein weisseres Licht zu erzielen; dieser gesundheitsschädliche Zusatz wird sich nach der, im gerichtlich chemischen Theil, für den Nachweis von Arsen in organischen Substanzen überhaupt, beschriebenen Methode erkennen lassen.

---

schnittene Object, mit verdünnter Salzsäure auskocht, filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, den Rückstand in Wasser löst und mit Kali und Schwefelwasserstoff auf Zink reagirt. (S. allg. Theil.)

2. Untersuchung auf organische Farbstoffe.

a. Anilin- und Phenolfarben.

Wie schon früher erwähnt, nennt man Anilinfarben diejenigen Farbstoffe, die entstehen, wenn ein oxydirtes Gemisch von Anilin und Tolnidin (zwei Abkömmlinge, Amido- und Methyl-Amidoverbindungen, des Benzols) sich mit Säuren verbindet. — Wir haben also zu unterscheiden zwischen dem Nachweis von Anilin und Anilinfarben.

Die Phenolfarben sind Derivate der Carbolsäure. Ihr Nachweis fällt mit demjenigen der Anilinfarben zusammen.

Nachweis von Anilin. Die zu prüfende Substanz (die abgeschabte Farbe, das zerschnittene Zeug, die zur Trockne eingedampfte Flüssigkeit) wird längere Zeit mit Wasser, unter Zusatz von Weinsäure (bis zur saueren Reaction) digerirt, filtrirt, das Filtrat eingedampft, dann mit Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug wieder verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Kali alkalisch gemacht und die alkalische Flüssigkeit in einem Kolben oder Schütteltrichter mehreremale mit neuen Portionen Aether geschüttelt. Die gesammelten, abgegossenen oder mit dem Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennten Aetherauszüge, werden bei mässiger Wärme am Uhrglas verdunstet und hinterlassen das Anilin als farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch (Anilingeruch). Wenn man Flüssigkeiten untersucht, ist zu beachten, dass auch Coniin und Nicotin als ölige Körper zurückbleiben, sich jedoch vom Anilin genügend durch den Geruch und folgende Reactionen unterscheiden.

Giesst man einige Tropfen der öligen Flüssigkeit in

Name.	Farbe der ammoniakalischen Lösung	Farbe der Lösung in Amylalkohol und des Rückstands	Reactionen des Rückstands von der Lösung in Amylalkohol.							
			Concentrirte Schwefelsäure	Officinelle Salpetersäure	Aetzammoniakflüssigkeit	Der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst giebt mit			Der Rückstand in Salzsäure gelöst giebt mit	
						Jodlösung	Kaliumwismuthjodid	Kaliumquecksilberjodid	Platinchlorid	Goldchlorid
Anilinroth (Fuchsin)	fast farblos	tiefroth, Rückstand blauroth	löst gelb	löst grün, dann braun, beim Verdünnen wieder roth	löst rothviolett, Lösung wird schnell entfärbt	grünliche Färbung	keinen oder geringen Niederschlag	violetrothen Niederschlag	—	grünliche Fällung
Anilinviolett	fast farblos	tiefviolettroth, Rückstand violett	löst dunkelgelb bis braun	löst braun, dann tief smaragdgrün, mit Wasser rothbraun	löst violett, später fast farblos	grünliche Färbung	schwärzliche Fällung	blauen Niederschlag	blaue Fällung	schwärzliche Fällung
Anilinblau, unlösliches	missfarben	rothbraun, Rückstand bläulich	färbt blutroth bis braun	löst blau	löst farblos	grünliche Färbung	—	—	—	—
Anilinblau, lösliches	röthlich	gelblich, Rückstand blau	färbt blutroth bis braun	löst blau	löst farblos	grünliche Färbung	—	—	—	—
Anilingelb	dunkelbraun	gelb, Rückstand gelb	löst gelb	löst gelblich	löst orange	—	—	schwache Trübung	—	—
Anilinorange	braun	gelbgrün, Rückstand bräunlich	löst bräunlich	löst blassgelblich	löst röthlich	—	—	schwache Trübung	—	—
Anilingrün	erst blau, dann violett, erblassend	lichtblau, Rückstand schwarzblau	löst dunkelorange bis gelbbraun	löst dunkelorange	löst blau, dann violett, später farblos	dunkelgrüne Färbung	—	dunkelgrüne Fällung	—	—
Anilinbraun	hellbraun und missfarben	tiefbraun, grün fluorescirend, Rückstand braun	macht nicht dunkler	löst braun	löst schwer und bräunlich	keine Fällung, aber rothe Färbung	braune Fällung	rothbraune Fällung	braune Fällung	braune Fällung
Corallin	prachtvoll purpurfarben	himbeerroth, Rückstand rothbraun, mit Ammoniak purpurfarbig.	löst gelb	löst gelb	löst purpurfarben	—	—	—	—	—
Pikrinsäure	gelb	gelb, Rückstand gelb	löst bräunlichroth	löst gelb	löst gelb	—	—	—	—	—
Anilinneuviolett	fast farblos	violett, Rückstand schillernd	löst blutroth	löst tiefblau	löst violett, später nicht farblos	grünliche Färbung	—	—	—	—

Fähigkeit, rasch Wasser anzuziehen; sie sind sehr hygroscopisch. Die harten Seifen werden hinsichtlich ihres procentischen Wassergehalts eingetheilt: in Kernseifen (25 bis 30 % Wasser), in geschliffene (etwa 60°) und Leimseifen (bis 75 % Wasser).

Hinsichtlich des verwendeten Fettes unterscheidet man Talgseifen und Oelseifen. Die Talgseifen werden aus festem Fett — Talg — bereitet und bestehen zum grössten Theil aus stearinsaurem Alkali, sind härter, consistenter und schäumen stark. Die Oelseifen (Marseillerseife, venetianische Seife) sind weicher, schäumen sehr wenig und fühlen sich befeuchtet schleimig an.

Die Toiletteseifen werden entweder gleich von vorne herein aus sehr reinen Fetten, oder aus den gewöhnlichen Seifen durch Raffiniren, Umschmelzen derselben mit Wasser, dargestellt. Die meisten enthalten Kokosöl, manche auch Wachs oder Glycerin. Sie werden durch Zusatz ätherischer Oele parfümirt und meist mit anorganischen Farbstoffen, weil diese haltbarer sind, gefärbt. Doch wird jetzt häufig auch das Anilinroth (Fuchsin) verwendet.

Die häufigst angewandten Färbemittel sind:

Für Blau: Smalte (ein durch Kobalt blau gefärbtes und dann gepulvertes Glas) und Ultramarin (ein Natrium-Aluminiumsilicat mit Schwefelnatrium).

Für Roth: Zinnober (Quecksilbersulphid), Anilinroth.

Für Gelb: Chromsaures Bleioxyd (Chromgelb) ist giftig, da es sich in Kali leicht löst und die schmutzlösende Wirkung der Seife eben darauf beruht, dass beim Waschen Alkalien frei werden, indem neutrales fettsaures Alkali zersetzt wird.

Seifen werden auch gelb gefärbt durch Mitverseifen von Palmöl und durch Zusatz mancher ätherischer Oele.

Für Grün: gelbe Seife mit Ultramarin, Chromgrün (Chromoxyd).

die Anleitung zur Prüfung dieser Stoffe in diesem Capitel über Farben erschöpft wurde.

Eine Ausnahme dürften etwa die Kämme aus Blei bilden, die manchmal zum Färben der Haare verwendet werden. — Man weist in einem solchen Falle die Gegenwart von Blei leicht nach, wenn man etwas von dem Metall abschabt, das Abgeschabte in verdünnter Salpetersäure löst und diese Lösung mit Schwefelsäure oder Schwefelammonium auf Blei prüft.

III. Beleuchtung.

Von unserem Standpunkte haben wir hier nur wenig zu erwähnen. Ueber den Nachweis des Leuchtgases in der Luft wird anderen Orts das Nöthige angeführt (s. „Luft“); es erübrigt also nur das zweite sehr verbreitete und unter Umständen gefährliche Leuchtmaterial, das Petroleum zu besprechen und einiges über Kerzen hinzuzufügen.

Chemische Charakteristik des Petroleums.

Das rohe Petroleum (Steinöl, Erdöl, Naphta) quillt in mehreren Ländern aus dem Boden und besteht aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen. Das Petroleum, welches als Leuchtöl gebraucht wird, ist ein raffinirtes, d. h. durch Behandeln mit Laugen oder Säuren und fractionirte Destillation gereinigtes. Durch die fractionirte Destillation gewinnt man aus dem Rohpetroleum noch verschiedene Körper, wie Petroläther, Ligroine etc. Ligroine wurde früher auch als Beleuchtungsmaterial verwendet, kam jedoch wegen seiner Gefährlichkeit bald ausser Gebrauch.

Das eigentliche Leuchtpetroleum ist dasjenige, welches zwischen 150° und 300° C. überdestillirt. Es ist nur unbedeutend löslich in Alkohol, mischbar mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Terpentinöl.

Campherseife, aus Seife und Campher; die Terpentinseife, aus Marseillerseife, Terpentinöl und kohlensaurem Kali; die Jalapenseife, aus Jalapenharz und Marseillerseife; die Guajakseife, aus einer Verbindung des Harzes (Harzsäure) mit Kalilauge; Crotonseife aus Crotonöl und Kali; Honigseife aus Seife und Honig; Theerseife, aus Seife und Birkentheer; Ricinusölseife, aus Ricinusöl und Magnesia.

3. Die Seifenessenzen sind parfümirte Lösungen von Seifen in Alkohol (Opodeldok). Sind die Lösungen nicht parfümirt, so führen sie den Namen Seifenspiritus (Spiritus saponatus).

Chemische Untersuchung der Seifen.

Aus dem Vorhergegangenen ergibt sich, dass man die Seifen in zweierlei Form zur Untersuchung bekommen kann, in fester und in flüssiger; ferner dass vom Standpunkte der hygienischen Praxis, bei der Untersuchung der Seifen nur folgende drei Punkte in Betracht zu ziehen sind:

1. Die Art des in der Seife vorhandenen Alkalis, da es für gewisse Zwecke nicht gleichgültig sein kann, ob eine Seife Kali oder Natron enthält. Kaliseifen greifen die Haut z. B. viel energischer an als Natronseifen, und diess kann bei der Applicirung derselben auf empfindlichere Hautstellen von Belang sein.

2. Die Menge des überschüssigen freien Alkalis. Eine Seife, die freies Alkali in grösserer Menge enthält, greift sowohl die Haut, als auch Gewebe wie Linnen etc. sehr energisch an.

3. Die Art der behufs Färbung oder zu arzneilichen Zwecken beigemengten Körper.

III.

Seifen, Toilette- und kosmetische Mittel. Parfümerien.

einer graduirten Börette tropfenweise so lange von der obigen Säure zu, bis die Flüssigkeit zwiebelroth geworden. Nun liest man die verbrauchten CCm. Säure ab. Nehmen wir an wir hätten 10 CCm. Säure verbraucht, so würden die 2 Grm. Seife 0.815 Grm. freies Aetznatron enthalten (wenn die vorhergegangene qualitative Prüfung, als Alkali, Natron nachgewiesen hätte), d. h. 40.7%. ($x = \frac{0.815 \times 100}{2}$)

3. Untersuchung der behufs Färbung oder zu arzneilichen Zwecken beigemengten Körper.

Von der Gegenwart eines Metalls kann man sich häufig schon durch eine einfache Vorprobe überzeugen. Man übergiesst die gefärbte Seife mit einigen Tropfen Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffwasser. Die Metalle werden sich häufig schon durch die eingetretene Farbenänderung zu erkennen geben.

Zur eigentlichen Untersuchung auf anorganische Körper kann man mehrere Wege einschlagen.

1. Man kann die Seife in Alkohol lösen. Die anorganischen Farbstoffe, sowie sonstige Verunreinigungen anorganischer Natur, oder die arzneilichen (anorganischen) Stoffe werden fast alle ungelöst zurückbleiben. Mit diesem Rückstand kann man nun, nachdem er öfters gewaschen wurde, nach den Regeln der zusammengesetzten Analyse verfahren.

2. Man kann die Seife, je nachdem man einen in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, oder Königswasser löslichen Körper vermuthet, mit einer dieser Säuren zersetzen, indem man die Seife in einem Porcellanschälchen längere Zeit mit ihr kocht, bis alle Fettsäure abgeschieden ist. Man verdünnt nun mit Wasser, lässt erkalten, filtrirt durch ein mit Wasser benetztes Filter. Durch Erwärmen des Filtrats am Wasserbade (in einem Porcellanschälchen), verjagt man die freie Säure und verfährt nun mit der Flüssigkeit, je

III. Untersuchung der Seifen, Toilette-, und kosmetischen Mittel. Parfümerien.

I. Seifen.

Chemische Charakteristik derselben.

Seifen nennt man die Verbindungen derjenigen fetten Säuren, die in den pflanzlichen oder thierischen Fetten vorkommen (wie Oleinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure) mit Alkalien oder alkalischen Erden.

Die in der Praxis verwendeten Seifen sind jedoch ausschliesslich Natron- oder Kaliseifen.

Sie entstehen aus den neutralen Fetten, die nichts anderes sind als Verbindungen der fetten Säuren mit Glycerin, wenn diese durch eine stärkere Base (Natron, Kali etc.) zerlegt werden, wobei sich fettsaures Alkali (Seife) bildet und Glycerin als schwächere Base aus der früheren Verbindung, dem Fett, ausgeschieden wird. Der Process selbst heisst Verseifung.

Mit Rücksicht auf ihre Consistenz, die vorzüglich von der Art des zur Seifenbildung verwendeten Alkalis abhängt, unterscheidet man harte Seifen und Schmierseifen.

Die aus Hanföl bereiteten Schmierseifen sind grünlich gefärbt und heissen auch darum »grüne Seifen«.

Die harten sind Natronseifen, die Schmierseifen Kaliseifen. Letztere verdanken ihre weiche Beschaffenheit der

einer graduirten Börette tropfenweise so lange von der obigen Säure zu, bis die Flüssigkeit zwiebelroth geworden. Nun liest man die verbrauchten CCm. Säure ab. Nehmen wir an wir hätten 10 CCm. Säure verbraucht, so würden die 2 Grm. Seife 0.815 Grm. freies Aetznatron enthalten (wenn die vorhergegangene qualitative Prüfung, als Alkali, Natron nachgewiesen hätte), d. h. 40.7%. ($x = \frac{0.815 \times 100}{2}$)

3. Untersuchung der behufs Färbung oder zu arzneilichen Zwecken beigemengten Körper.

Von der Gegenwart eines Metalls kann man sich häufig schon durch eine einfache Vorprobe überzeugen. Man übergiesst die gefärbte Seife mit einigen Tropfen Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffwasser. Die Metalle werden sich häufig schon durch die eingetretene Farbenänderung zu erkennen geben.

Zur eigentlichen Untersuchung auf anorganische Körper kann man mehrere Wege einschlagen.

1. Man kann die Seife in Alkohol lösen. Die anorganischen Farbstoffe, sowie sonstige Verunreinigungen anorganischer Natur, oder die arzneilichen (anorganischen) Stoffe werden fast alle ungelöst zurückbleiben. Mit diesem Rückstand kann man nun, nachdem er öfters gewaschen wurde, nach den Regeln der zusammengesetzten Analyse verfahren.

2. Man kann die Seife, je nachdem man einen in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, oder Königswasser löslichen Körper vermuthet, mit einer dieser Säuren zersetzen, indem man die Seife in einem Porcellanschälchen längere Zeit mit ihr kocht, bis alle Fettsäure abgeschieden ist. Man verdünnt nun mit Wasser, lässt erkalten, filtrirt durch ein mit Wasser benetztes Filter. Durch Erwärmen des Filtrats am Wasserbade (in einem Porcellanschälchen), verjagt man die freie Säure und verfährt nun mit der Flüssigkeit, je

Grüne Kupferfarben (meist Arsenverbindungen) sind giftig, ebenso die grünen Farben, die durch Mischung von Chromgelb mit Berlinerblau erzeugt sind.

Für Schwarz: Lampenruss (Kohle), Blauholzabsud.

Für Braun: Caramel (gebrannter Zucker), Cacao.

Unter den Toiletteseifen wären wegen ihrer abweichenden Form oder Consistenz, noch besonders zu erwähnen: die flüssigen Glycerinseifen und die Seifenpulver (Rasirpulver). Erstere bestehen gewöhnlich aus einer wässerig-alkoholischen Lösung einer gereinigten Kali- oder Natronseife und Glycerin, parfümirt mit verschiedenen ätherischen Oelen (Nelkenöl, Bergamottöl etc.), letztere, die Seifenpulver, aus getrockneter und gepulverter Seife, Stärkemehl und ätherischen Oelen.

Die Fleckseifen bestehen entweder nur aus verseifter Galle (gallensaurem Alkali), oder aus einem Gemenge der letzteren und einer gewöhnlichen Seife. Es gibt jedoch auch Fleckseifen, die keine Gallenbestandtheile enthalten, eine solche wäre z. B. eine gewöhnliche Natronölseife mit Ammoniak.

Medicinische Seifen. In diese Kategorie gehören drei Arten von Seifen:

1. Die medicinische Seife κατ εξοχην, ist eine durch Verseifung von Mandelöl, Olivenöl, oder Olivenöl und Schmalz, in der Kälte, oder bei mässiger Wärme erzeugte, reine Natronseife. Metallische Verunreinigungen und überschüssiges Alkali darf sie nicht enthalten, da sie manchmal innerlich, z. B. bei Vergiftungen mit Säuren angewendet wird.

2. Die übrigen mit den allgemeinen Namen „medicinische Seifen“ belegten, verdanken ihre Wirkung beigemengten arzneilichen Stoffen. So besteht die Jodseife aus einer Mischung gewöhnlicher Marseillerseife mit gepulvertem Jodkalium; die Chlorseife, aus gewöhnlicher Seife und Chlorkalk; die Tanninseife, aus Seife und Tannin; die

nach den im allgemeinen Theil für Silicate etc. angegebenen Regeln weiter prüfen.

Eine Färbung mit Fuchsin (Anilinroth), lässt sich auf folgende Weise erkennen:

Ein Theil der geschabten Seife wird mit kleinen Mengen Amylalkohol einige Male in einem Kölbchen ausgeschüttelt. Der Amylalkohol nimmt das Fuchsin sehr leicht auf, während von der Seife nur wenig gelöst wird. Die Amylalkohollösung wird verdunstet, der Rückstand wieder mit kleinen Mengen Amylalkohol ausgezogen, und dieser Auszug wieder verdunstet. Den Rückstand prüft man nun auf Fuchsin, auf die Weise, wie das im Capitel „Farben“ angegeben wurde.

Die wässrige Lösung einer mit Fuchsin gefärbten Seife kann man auch mit dem Spectralapparate untersuchen.

S. die Anmerkung über den Absorbtionsstreifen zwischen D und E, im Kapitel »Wein«.

b. Flüssige Seifen.

1. Untersuchung der Art des in der Seife vorhandenen Alkali's.

α) Bei Glycerinseifen. Eine kleine Menge (mehrere Cubikcentimeter) der flüssigen Glycerinseife wird am Wasserbade erwärmt, bis das Wasser der Seifenlösung verdampft, die Seifenlösung syrupartig geworden ist. Hierauf bringt man den Syrup in einen Platintiegel, erhitzt anfangs vorsichtig, später stark, bis alles Organische verbrannt ist, fügt etwas Salzsäure zu, verdampft wieder zur Trockene und prüft den Rückstand, nachdem er in etwas Wasser gelöst wurde, auf Kali und Natron.

β) Bei Seifenessenzen und Seifenspiritus. Die Prüfung auf Alkalien bei diesen Lösungen unterscheidet sich von der vorhergehenden nur darin, dass man dieselben

a. Feste Seifen.

1. Untersuchung der Art des in der Seife vorhandenen Alkali's.

Man schabt von dem zu untersuchenden Stück einige Gramme in möglichst dünnen Spänen ab, bringt diese mit wenig destillirtem Wasser in ein Porcellanschälchen, bringt verdünnte Salzsäure dazu und erwärmt über einer Lampe, bis sich die Fettsäuren abgeschieden haben. Sie schwimmen als bräunlichgelb oder braun gefärbte Tropfen oben auf. Nun lässt man erkalten, filtrirt durch ein mit Wasser benetztes Filter und prüft das klare, farblose, oder nur schwach gefärbte Filtrat, welches die Alkalimetalle nun als Chlorverbindungen enthält, auf die gewöhnliche Weise auf Kali und Natron. Hat man ein Seifenpulver zu untersuchen, so wird es ganz so behandelt, wie die geschabten Seifenspäne.

2. Nachweis des überschüssigen (freien) Alkali's. Aetzkali, Aetznatron oder kohlensaures Alkali, (kohlensaures Kali = Pottasche; kohlensaures Natron = Soda).

Man prüft die wässerige Seifenlösung auf ihre Reaction; mit geröthetem Lackmuspapier oder mit Lackmustinctur blaue Färbung, mit Curcumapapier braune Färbung, bei Gegenwart von freiem Alkali.

Die Menge des freien Alkali's lässt sich auf folgende Weise annähernd schätzen:

Man verdünnt eine Schwefelsäure so lange, bis sie das spec. Gewicht 1.068 aufweist. 100 CCm. dieser Säure neutralisiren:

8.15	Grm. Aetznatron;	11.44	Grm. Aetzkali, oder
10.80	„ kohlensaures Natron;	14.10	„ kohlensaures Kali.

Man löst nun z. B. 2 Grm. geschabter Seife in Wasser, färbt die Lösung mit Lackmustinctur blau, und fügt aus

Chinin, manchmal kohlensaures Ammoniak. Ferner Stärke, verschiedene gepulverte Wurzeln, Rinden, ätherische Oele etc. Als Färbemittel dient sehr oft Cochenille.

Die Zahntincturen bestehen der Hauptsache nach aus Alkohol und alkoholischen Auszügen verschiedener Rinden, Wurzel, Blätter etc. Das Anatherin-Mundwasser z. B. ist ein weingeistiger Auszug von rothem Santelholz, Myrrhen, Gewürznelken, Zimmt und Guajakharz.

Chemische Untersuchung.

Zahnseifen und Pasten werden so untersucht, wie das früher für Seifen angegeben wurde.

Zahnpulver. Zur Vorprüfung übergiesst man einen kleinen Theil des Pulvers mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelammonium. Man entscheidet auf diese Weise rasch, ob dem Pulver schwere Metallsalze, oder manche andere anorganische Gifte beigemengt sind, indem das Pulver eine mehr weniger dunkle, schmutzige Farbe annimmt. Ist das nicht der Fall, so können immerhin noch andere anorganische Beimengungen (Alkalisalze, alkalische Erden) vorhanden sein.

Man kann nun zur genaueren Untersuchung das Pulver mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure auskochen (Salpetersäure ist immer angezeigt, wenn man Blei vermuthet), filtriren und die Lösung nach den Regeln der qualitativen Analyse untersuchen. Gelingt es nicht, auf diese Weise die organischen Substanzen zu zerstören, oder doch zum grössten Theil unschädlich zu machen, so muss das Pulver mit dem doppelten Gewicht Salzsäure, unter häufigem Zusatz kleiner Mengen (Federmesserspitzvoll) chlorsauren Kali's, an einem mässig warmen Ort längere Zeit digerirt werden. Das überschüssige Chlor wird dann durch stärkeres Erhitzen der Lösung vertrieben, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat nach dem gewöhnlichen qualitativen

Schema untersucht. — Zu bemerken ist jedoch, dass wir bei dieser Operation alle Körper auf's Höchste oxydiren, wir daher über die Oxydationsstufe, die der gefundene anorganische Körper im Pulver besessen, nichts aussagen können.

Tincturen. Eine Portion der Tinctur wird in einer Porcellanschale auf's Wasserbad gestellt, bis aller Alkohol verjagt ist. Ist die nun restirende wässerige Lösung gefärbt, so wird sie mit Thierkohle digerirt. Zu diesem Zwecke wird die Flüssigkeit in der Porcellanschale über freiem Feuer oder auch am Wasserbade unter Umrühren mit kleinen Mengen pulveriger Thierkohle versetzt; hiemit wird so lange fortgefahren, bis man merkt, dass die Flüssigkeit, die sich von der absitzenden Kohle trennt, nicht mehr gefärbt ist. Hierauf wird filtrirt und das Filtrat auf die gewöhnliche Weise verarbeitet.

Sogenannte Mundwässer werden natürlich auf dieselbe Weise untersucht.

2. Mittel zur Pflege des Haares.

Hieher sind zu zählen die Pomaden, Haaröle, Wachspomaden, Haarwaschwässer.

Chemische Charakteristik.

Die Pomaden werden bereitet, indem man geschmolzene Fette mit ätherischen Oelen mischt. Zu arzneilichen Zwecken, z. B. um das Ausfallen der Haare zu verhindern, den Haarwuchs zu beschleunigen u. s. w. werden denselben verschiedene, zum Theil wohl auch schädliche Stoffe beigemischt, wie Chinin, Tannin, Cantharidenextract, Cantharidenpulver etc.

Die Haaröle bestehen aus Fetten und ätherischen Oelen.

Die Wachspomaden enthalten Talg, oder Talg und Schmalz und wie ihr Name andeutet, auch Wachs; häufig Seifen, gummiartige Körper, ätherische Oele und verschiedene Farbstoffe; die besseren Sorten gewöhnlich organische Farbstoffe, wie Alkannawurzel (Rosapomade), Beinschwarz (gebranntes Elfenbein), oder auch unschädliche anorganische Farbstoffe, wie Umbra (ein Thon der Eisenoxyd und Manganoxyd enthält).

Zu Haarwaschwässern wird häufig Glycerin verwendet. Andere Waschwässer enthalten oft Canthariden-tinctur, Ammoniak (Salmiakgeist), Pottasche, Borax, Weingeist und verschiedene aromatische Substanzen.

Zum Parfümiren von Pomaden oder Haarölen wird manchmal das Bittermandelöl oder ein Surrogat desselben, das Nitrobenzol (Mirbanöl) benützt. Ersteres ist oft blausäurehaltig, letzteres überhaupt giftig. Was die Untersuchung dieser Körper betrifft, so wird auf das Capitel: „Parfümerien“ verwiesen.

Chemische Untersuchung.

Bei Pomaden und Haarölen hat man zunächst darauf zu achten, ob dieselben keine ranzigen Fette enthalten, da letztere, indem sie die Kopfhaut reizen, schädlich wirken können. Man überzeugt sich hievon am leichtesten, indem man beobachtet, wie sie sich gegen blaues Lackmuspapier verhalten. Unzersetzte Fette sind vollkommen neutral, ranzige röthen blaues Lackmuspapier, da das Ranzigwerden nichts anderes ist als eine Spaltung des Fettes in Glycerin und freie Fettsäure. Auch an dem eigenthümlichen Geruch, der von den flüchtigen Fettsäuren herrührt, erkennt man ein ranziges Fett, denn dieser Geruch ist so durchdringend, dass er auch von etwa vorhandenem Parfüm nicht gedeckt wird.

schon am Wasserbade vollkommen zur Trockene bringt. Mit dem Rückstand verfährt man ganz so wie früher.

2. Nachweis des freien Alkali's.

Der Nachweis und die annähernde Bestimmung der Menge des freien Alkali's wird ähnlich geführt wie bei festen Seifen.

II. Zahn- und Mundmittel, Mittel zur Haarpflege, Haarfärbemittel, Enthaarungsmittel.

1. Zahn- und Mundmittel.

Chemische Charakteristik.

Es ist wohl kaum möglich, hier eine genaue Charakteristik zu geben. Wenn es trotzdem versucht wird, so bezieht sich das mehr auf die Form, in der diese Mittel vorkommen und die doch gewöhnlich an gewisse fast immer vorhandene Bestandtheile geknüpft ist. So enthalten die Zahnseifen immer eine Seife, die Pasten einen syrupartigen Körper als formgebende Mittel.

Zahnseife, besteht häufig aus Marseillerseife, gepulverter Veilchenwurzel und Talg, welche Bestandtheile mit einem ätherischen Oel parfümirt und mit Zuckersyrup zu einer steifen Paste verrieben werden. Zahnpasta, ist häufig ein Gemisch von Honig, Zuckersyrup, kohlensaurem Kalk, Veilchenwurzelpulver und ätherischen Oelen. Eine Art von Zahnpastillen ist folgendermassen zusammengesetzt: Succus liquiritiae, Gummi arabicum, Mastixpulver, Cascarillrindenpulver, Veilchenwurzelpulver, parfümirt mit: Pfeffermünzöl, Ambraextract, Moschustinctur. — (Cachou aromatisé, dient zum Parfümiren des Athems.)

Die Zahnpulver enthalten meist Kreide, Bimsstein, Kohle; sehr häufig Chinarindenpulver oder schwefelsaures

organischen Körpern würden sich nur die chromsauren Salze und Eisenverbindungen bei Gegenwart von Glycerin etwas verschieden verhalten. Durch Schwefelammonium entsteht in einer glycerinhaltigen Lösung eines chromsauren Alkali's, nicht wie gewöhnlich eine schmutzig-grüne Fällung, sondern eine mehr weniger gesättigt grüne, klare Flüssigkeit. — Eine glycerinhaltige Lösung von Eisenchlorid giebt mit Ammoniak nicht wie gewöhnlich, einen rothbraunen Niederschlag, sondern eine dunkelrothe Lösung; doch lässt sich das Eisen auch bei Gegenwart von Glycerin, durch Ferrocyankalium, auf die gewöhnliche Weise erkennen.

Vermuthet man in Wachspomaden schädliche anorganische Farbstoffe, so werden sie so behandelt, wie das früher für gefärbte Seifen angegeben wurde.

3. Haarfärbemittel.

Viele dieser Mittel sind absolut giftig und wirken auf den Haarboden absolut schädlich ein; manche jedoch sind ganz unschuldig, obwohl sie ihren Zweck vollkommen erfüllen.

Chemische Charakteristik.

Als Prototypen sollen hier angeführt werden: die Blei-, Silber-, Mangan- nnd Tannin-haltigen Haarfärbemittel.

Manche Bleihaarfärbemittel bestehen aus gepulverter Bleiglätte (Bleioxyd), gebranntem Kalk (Calciumoxyd) und gebrannter Magnesia. Andere enthalten gelöschten Kalk (Calciumoxydhydrat); wieder andere neben Bleiglätte auch Bleiweiss (kohlensaures Blei und Bleioxydhydrat).

Die Silberhaarfärbemittel bestehen entweder nur aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Wasser, oder einer solchen Lösung nebst Ammoniak (Salmiakgeist).

Schema untersucht. — Zu bemerken ist jedoch, dass wir bei dieser Operation alle Körper auf's Höchste oxydiren, wir daher über die Oxydationsstufe, die der gefundene anorganische Körper im Pulver besessen, nichts aussagen können.

Tincturen. Eine Portion der Tinctur wird in einer Porcellanschale auf's Wasserbad gestellt, bis aller Alkohol verjagt ist. Ist die nun restirende wässerige Lösung gefärbt, so wird sie mit Thierkohle digerirt. Zu diesem Zwecke wird die Flüssigkeit in der Porcellanschale über freiem Feuer oder auch am Wasserbade unter Umrühren mit kleinen Mengen pulveriger Thierkohle versetzt; hiemit wird so lange fortgefahren, bis man merkt, dass die Flüssigkeit, die sich von der absitzenden Kohle trennt, nicht mehr gefärbt ist. Hierauf wird filtrirt und das Filtrat auf die gewöhnliche Weise verarbeitet.

Sogenannte Mundwässer werden natürlich auf dieselbe Weise untersucht.

2. Mittel zur Pflege des Haares.

Hieher sind zu zählen die Pomaden, Haaröle, Wachspomaden, Haarwaschwässer.

Chemische Charakteristik.

Die Pomaden werden bereitet, indem man geschmolzene Fette mit ätherischen Oelen mischt. Zu arzneilichen Zwecken, z. B. um das Ausfallen der Haare zu verhindern, den Haarwuchs zu beschleunigen u. s. w. werden denselben verschiedene, zum Theil wohl auch schädliche Stoffe beigemischt, wie Chinin, Tannin, Cantharidenextract, Cantharidenpulver etc.

Die Haaröle bestehen aus Fetten und ätherischen Oelen.

4. Enthaarungsmittel.

Chemische Charakteristik.

Manche Enthaarungsmittel bestehen aus Schwefelcalcium, Schwefelbarium und Schwefelnatrium, die mit Stärkekleister zu einer Paste verrieben werden. — Ein sehr schädliches von orthodoxen Juden und Muhamedanern oft gebrauchtes Enthaarungsmittel (Rusma depilatorium), besteht aus gelöschtem Kalk in Pulverform und Auripigment (Schwefelarsen).

Chemische Untersuchung.

Die Farbe der Paste oder des Pulvers kann gleich entscheiden, ob in ihr grössere Mengen von Auripigment enthalten sind oder nicht; auripigmenthaltige Pasten oder Pulver sind mehr weniger intensiv gelb. — Bei der Untersuchung dieser Enthaarungsmittel hat man ausser den schon genannten Körpern auch noch auf freie arsenige Säure Rücksicht zu nehmen, da namentlich künstliches Auripigment oft ziemlich grosse Mengen Arsenik enthält. Man verfährt daher bei der Untersuchung der Pasten oder Pulver am besten folgendermassen:

Eine Portion (der Paste oder des Pulvers) wird mit Salzsäure ausgekocht. Hierauf filtrirt man. Das Filtrat enthält die arsenige Säure, und die übrigen anorganischen Körper, Kalk, Baryt, Natron, als Chlorverbindungen und werden in dieser Flüssigkeit direkt nach dem analytischen Gange nachgewiesen. Der am Filter gebliebene Rückstand ist, wenn er gesättigt gelb gefärbt, das Auripigment, welches in Salzsäure unlöslich ist. Es kann nun in Ammoniak oder Salpetersäure gelöst und zur Ueberzeugung weiter auf Arsen geprüft werden. (S. im allge-

mein analytischen Theil und bei den gerichtlich chemischen Untersuchungen.)

Um den Nachweis zu liefern, dass Calcium, Barium und Natrium als Sulfide vorhanden sind, kocht man das Pulver oder die Paste mehrmals mit Wasser aus und filtrirt. Das Filtrat enthält die Sulfide. Zu einer Portion desselben setzt man etwas essigsaures Blei; ein schwarzer Niederschlag deutet auf Schwefel. Eine andere Portion kann man ohne weitere Vorbereitung zum Nachweis des Calcium, Barium und Natrium, sowie der etwa vorhandenen arsenigen Säure benützen.

III. Parfüme.

Chemische Charakteristik.

Die zum Parfümiren verwendeten Substanzen sind meist unschuldige Körper aus dem Pflanzen- und Thierreiche. Es sind theils ätherische Oele, theils Extractivstoffe von unbekannter Zusammensetzung, mit denen die verschiedenen Oele, Pomaden, Wasser, Liqueure und Branntweine imprägnirt werden. Von unserem Standpunkte interessiren uns nur zwei in der Parfümerie verwendete Stoffe, das Bittermandelöl und das Nitrobenzol (Mirbanöl). Das Bittermandelöl entsteht aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln, durch einen Gährungsprocess, neben Zucker und Blausäure. Es wird auch künstlich aus Benzoësäure (mit Natriumamalgam) dargestellt. Als Surrogat, oder Verfälschungsmittel für das Bittermandelöl, dient das Nitrobenzol. Das Bittermandelöl kann wegen seines Gehaltes an Blausäure giftig sein, das Nitrobenzol (welches ganz so wie das Bittermandelöl nach bitteren Mandeln riecht) ist an und für sich giftig.

Chemische Untersuchung.

Der im folgenden skizzirte Gang eignet sich zur gleichzeitigen Prüfung auf Blausäure, Bittermandelöl und Nitrobenzol. — Eine Portion des Oeles oder der Pomade wird mit etwas destillirtem Wasser und verdünnter Schwefelsäure (bis zur sauern Reaction) in eine Retorte gebracht, in ein Oelbad gestellt und mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, der Destillation unterworfen. (S. das Capitel über Destillation.) (Liegt ein Liqueur oder sonst ein nach bittern Mandeln riechendes weingeistiges Getränk zur Untersuchung vor, so wird dasselbe zuerst mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, dann bei gelinder Wärme am Wasserbade der Alkohol verdunstet und die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit ganz so behandelt wie das Oel oder die Pomade, d. h. mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauern Reaction versetzt, in die Retorte gebracht und destillirt.) Der Vorstoss wird anfangs in ein Kölbchen mit Wasser getaucht (um etwa übergehende Blausäure absorbiren zu lassen). Nun wird das Oelbad langsam erwärmt; die erste Portion des Destillates enthält die Blausäure. Diese wird nachgewiesen, indem man die abdestillirte Flüssigkeit mit etwas Kalilauge alkalisch macht (Bildung von Cyankalium) und einige Tropfen einer verdünnten Eisenvitriollösung hinzufügt (Bildung von Ferrocyankalium). Den entstandenen schmutzig grünen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat verwandelt man nun in Eisenoxydhydrat, indem man die Flüssigkeit mit einem Glasstabe tüchtig durchrührt, bis der Niederschlag braun geworden, und fügt einige Tropfen verdünnter Salzsäure hinzu, bis der Niederschlag gelöst ist (Bildung von Eisenchlorid). War Blausäure vorhanden, so scheidet sich unlösliches Berlinerblau ab. Bei kleineren Mengen von Blausäure geschieht dies oft erst nach vielen Stunden. Nachdem die ersten (blausäurehaltigen) Portionen

abdestillirt sind, wechselt man die Vorlage und fängt erst wieder diejenigen, bei ziemlich hohen Temperaturen erscheinenden, Portionen in einer neuen Vorlage gesondert auf, die stark nach bitteren Mandeln riechen. Diese enthalten nun das Bittermandelöl oder das Nitrobenzol. Zur Entscheidung, ob der auf diese Weise (durch fractionirte Destillation) gewonnene Körper Bittermandelöl oder Nitrobenzol sei, verfährt man folgendermassen:

Man löst die nach bittern Mandeln riechende Flüssigkeit in etwas Weingeist, bringt sie in eine nicht zu enge Eprouvette, oder in ein kleines Becherglas, fügt etwas Zink, in Pulver oder Stückchen, und verdünnte Salzsäure hinzu und lässt die Wasserstoffentwicklung 10—15 Minuten andauern (durch diese Operation wird das Nitrobenzol in Amidobenzol [Anilin] verwandelt). Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wird die Flüssigkeit mit Kalilauge übersättigt und in einem Kölbchen mit Aether geschüttelt. Der Aether nimmt nun das Anilin auf. Die ätherische Lösung wird abgegossen oder durch einen Scheidetrichter von der unteren Flüssigkeit getrennt und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verdunstet. Das Anilin bleibt als farblose, häufiger gelblich oder bräunlich gefärbte, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch zurück. Man nimmt eine Portion derselben, löst sie in Wasser und fügt einige Tropfen einer Chlorkalklösung hinzu. War der Körper Anilin, so wird die Flüssigkeit blau oder violettblau und bald schmutzigroth; fügt man Salzsäure hinzu, so wird sie rosaroth.

Zu einer anderen Portion fügt man etwas verdünnte Schwefelsäure und ein Körnchen von Mangansuperoxyd oder doppelt chromsauren Kali's. War der Körper Anilin, so wird die Probe blau oder purpurfarben. — Gelingen diese Reactionen, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass der untersuchte Körper Nitrobenzol ent-

hielt, da Bittermandelöl unter diesen Bedingungen kein Anilin liefert [1]).

Man prüft auf Nitrobenzol und Bittermandelöl natürlich nur dann, wenn das Oel oder die Pomade nach bitteren Mandeln riecht.

IV. Schönheitsmittel (Cosmetica).

Hieher sind zu rechnen: die verschiedenen Schönheitswässer, Hautpomaden (Cold Creams), Balsame und Schminken.

Chemische Charakteristik.

Die Waschwässer sind theils Emulsionen (z. B. Mandelmilch), deren Hauptbestandtheile fette und ätherische Oele, Seifen, Wachs, Wasser, manchmal auch Alkohol und Wallrath sind, theils parfümirte wässerige, sehr oft glycerinhaltige Lösungen verschiedener, theils unschädlicher, theils schädlicher anorganischer Verbindungen. Zu ersteren gehört z. B. der häufig angewandte Borax (borsaures Natron), zu letzteren Blei- und Quecksilberverbindungen (Sublimat).

Die Haut- und Lippenpomaden bestehen gewöhnlich aus fetten und ätherischen Oelen, Wachs, Schmalz, häufig Wallrath, Harzen, und können auch anorganische Substanzen beigemengt enthalten.

Balsame sind eigentlich genau genommen Mischungen von Harzen und flüchtigen Oelen. Sie können jedoch, als Schönheitsmittel, manche der oben genannten Beimengungen enthalten.

Schminken. Es giebt rothe und weisse Schminken. Die rothen sind gewöhnlich parfümirte Lösungen von carmin-

---

[1]) Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, dass auch Strychnin eine ähnliche Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali giebt.

mein analytischen Theil und bei den gerichtlich chemischen Untersuchungen.)

Um den Nachweis zu liefern, dass Calcium, Barium und Natrium als Sulfide vorhanden sind, kocht man das Pulver oder die Paste mehrmals mit Wasser aus und filtrirt. Das Filtrat enthält die Sulfide. Zu einer Portion desselben setzt man etwas essigsaures Blei; ein schwarzer Niederschlag deutet auf Schwefel. Eine andere Portion kann man ohne weitere Vorbereitung zum Nachweis des Calcium, Barium und Natrium, sowie der etwa vorhandenen arsenigen Säure benützen.

III. Parfüme.

Chemische Charakteristik.

Die zum Parfümiren verwendeten Substanzen sind meist unschuldige Körper aus dem Pflanzen- und Thierreiche. Es sind theils ätherische Oele, theils Extractivstoffe von unbekannter Zusammensetzung, mit denen die verschiedenen Oele, Pomaden, Wasser, Liqueure und Branntweine imprägnirt werden. Von unserem Standpunkte interessiren uns nur zwei in der Parfümerie verwendete Stoffe, das Bittermandelöl und das Nitrobenzol (Mirbanöl). Das Bittermandelöl entsteht aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln, durch einen Gährungsprocess, neben Zucker und Blausäure. Es wird auch künstlich aus Benzoësäure (mit Natriumamalgam) dargestellt. Als Surrogat, oder Verfälschungsmittel für das Bittermandelöl, dient das Nitrobenzol. Das Bittermandelöl kann wegen seines Gehaltes an Blausäure giftig sein, das Nitrobenzol (welches ganz so wie das Bittermandelöl nach bitteren Mandeln riecht) ist an und für sich giftig.

Schminken. Enthält die Lösung feste Theile suspendirt, wie das z. B. bei Schminken der Fall ist, die Magisterium Bismuthi enthalten, so filtrirt man zunächst und prüft Filtrat und den am Filter befindlichen Rückstand gesondert, nach dem analytischen Schema. — Ist die Flüssigkeit gefärbt, so wird sie auf die Weise mit Thierkohle entfärbt, wie das früher bei den Waschwässern angegeben wurde, und dann ohne Weiteres nach dem qualitativen Schema geprüft.

---

abdestillirt sind, wechselt man die Vorlage und fängt erst wieder diejenigen, bei ziemlich hohen Temperaturen erscheinenden, Portionen in einer neuen Vorlage gesondert auf, die stark nach bitteren Mandeln riechen. Diese enthalten nun das Bittermandelöl oder das Nitrobenzol. Zur Entscheidung, ob der auf diese Weise (durch fractionirte Destillation) gewonnene Körper Bittermandelöl oder Nitrobenzol sei, verfährt man folgendermassen:

Man löst die nach bittern Mandeln riechende Flüssigkeit in etwas Weingeist, bringt sie in eine nicht zu enge Eprouvette, oder in ein kleines Becherglas, fügt etwas Zink, in Pulver oder Stückchen, und verdünnte Salzsäure hinzu und lässt die Wasserstoffentwicklung 10—15 Minuten andauern (durch diese Operation wird das Nitrobenzol in Amidobenzol [Anilin] verwandelt). Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wird die Flüssigkeit mit Kalilauge übersättigt und in einem Kölbchen mit Aether geschüttelt. Der Aether nimmt nun das Anilin auf. Die ätherische Lösung wird abgegossen oder durch einen Scheidetrichter von der unteren Flüssigkeit getrennt und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verdunstet. Das Anilin bleibt als farblose, häufiger gelblich oder bräunlich gefärbte, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch zurück. Man nimmt eine Portion derselben, löst sie in Wasser und fügt einige Tropfen einer Chlorkalklösung hinzu. War der Körper Anilin, so wird die Flüssigkeit blau oder violettblau und bald schmutzigroth; fügt man Salzsäure hinzu, so wird sie rosaroth.

Zu einer anderen Portion fügt man etwas verdünnte Schwefelsäure und ein Körnchen von Mangansuperoxyd oder doppelt chromsauren Kali's. War der Körper Anilin, so wird die Probe blau oder purpurfarben. — Gelingen diese Reactionen, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass der untersuchte Körper Nitrobenzol ent-

saurem Ammoniak. Die weissen enthalten gewöhnlich basisch salpetersaures Wismuth (Magisterium Bismuthi), gebrannte Magnesia, neben Traganth, oder sonst einem gummiartigen Körper. Zu Bühnenzwecken dienen natürlich auch anders gefärbte Schminken.

Chemische Untersuchung.

Waschwässer. Emulsionen werden am besten am Wasserbade so stark als möglich eingedampft. Der Rückstand wird mit mässig starker Salpetersäure oder Salzsäure längere Zeit gekocht. Hierauf verdünnt man mit Wasser, filtrirt und prüft das Filtrat, nachdem man die freie Säure durch Erwärmen am Wasserbade verjagt hat, nach dem gewöhnlichen analytischen Gang auf anorganische Bestandtheile. Waschwässer anderer Art, d. h. solche, die nur wässerige oder glycerinhaltige Lösungen sind, kann man oft ohne weitere Vorbereitungen auf anorganische Körper prüfen. Sind sie gefärbt, so digerirt man erst mit Thierkohle, indem man in die Flüssigkeit unter Erwärmen so lange kleine Mengen Thierkohle einträgt, bis sie entfärbt sind, filtrirt hierauf und untersucht das Filtrat nach dem gewöhnlichen analytischen Schema. Enthalten die Flüssigkeiten Alkohol oder ähnliche flüchtige Körper, so werden diese am Wasserbade verjagt, bevor man zur eigentlichen Untersuchung schreitet. — Ist die glycerinhaltige Lösung zu dickflüssig, so wird sie vorher mit Wasser verdünnt.

Haut- und Lippenpomaden, sowie Balsame werden auf dieselbe Weise untersucht, wie das für Seifen angegeben wurde. Man kocht eine Portion derselben in einer Porcellanschale mit mässig starker Salz- oder Salpetersäure (mit letzterer, wenn auf Blei Rücksicht genommen wird), lässt dann erkalten, verdünnt mit Wasser, filtrirt und verfährt mit dem Filtrate nach dem analytischen Schema.

I. Luft.

Chemische Charakteristik.

Die Luft ist ein Gemenge (keine chemische Verbindung) von Stickstoff und Sauerstoff. Sie enthält in 100 Theilen etwa 20.9 bis 21 Theile Sauerstoff und 79 bis 79.1 Theile Stickstoff; also circa 4 Raumtheile Stickstoff und einen Raumtheil Sauerstoff. Da man durch zahlreiche, an den verschiedensten Orten ausgeführte Analysen gefunden hat, dass diese Zusammensetzung der Luft immer constant bleibt oder nur innerhalb sehr enger Grenzen schwankt, so wird es gestattet sein diejenige Luft als abnorm zu bezeichnen, welche bei der Analyse eine von dem oben angegebenen Verhältniss bedeutend abweichende Zusammensetzung aufweist. Die Luft besteht zwar, wie schon bemerkt, aus Stickstoff und Sauerstoff, doch sind ihr immer, wenn auch nur geringe Mengen von Kohlensäure (in 10000 Vol. Luft im Maximum 5.74 Vol., im Minimum 3.15 Vol., also im Mittel 4.1 Vol.), noch geringere und äusserst schwankende Mengen von Ammoniak, und endlich Wasserdampf beigemischt.

Die Luft kann jedoch Kohlensäure und Ammoniak in grossen und dann gesundheitsschädlichen Mengen, sowie andere schädliche gasförmige Beimengungen enthalten, die ihr Dasein bestimmten localen Verhältnissen zu verdanken haben. So bilden die Respiration und Transspiration vieler an einem Orte zusammengedrängter Menschen und Thiere, verwesende organische Stoffe, die Fabriken mit ihren gasförmigen Abfallsprodukten, gasförmige Ausströmungen aus der Erde u. s. w. die Quellen der Luftverderbniss.

Die vorzüglich häufig vorkommenden und wichtigen gasförmigen Verunreinigungen sind, ausser den schon früher genannten, welche nur in grosser Menge schädlich sind, (Kohlensäure und Ammoniak), das Kohlenoxyd, der Schwefelwasserstoff, das Leuchtgas und an gewissen Orten (in Bergwerken, in der Nähe von Petroleumquellen etc.) das Sumpfgas.

Die Verunreinigungen mit Staub, Russ etc., können wir hier nicht eingehender berücksichtigen.

Chemische Untersuchung.

Bevor wir auf die Untersuchung der einzelnen Luftbestandtheile eingehen, sei vorausgeschickt, dass man auf den Geruch der Luft achte, da dieser in vielen Fällen ohne Weiteres über die Natur der vorhandenen Verunreinigung Aufschluss giebt.

Die Erfordernisse für die im Folgenden angegebenen Luftanalysen sind:

1. Eine etwa 100 CCm. fassende ziemlich weithalsige Flasche (Medicinflasche), die zum Aufbewahren der zu untersuchenden Luft dient. Sie wird mit einem guten, luftdicht schliessenden Korkpfropfen versehen. Derselbe wird doppelt durchbohrt und in jedes Bohrloch ein passendes, unten und

I. Luft.

Chemische Charakteristik.

Die Luft ist ein Gemenge (keine chemische Verbindung) von Stickstoff und Sauerstoff. Sie enthält in 100 Theilen etwa 20.9 bis 21 Theile Sauerstoff und 79 bis 79.1 Theile Stickstoff; also circa 4 Raumtheile Stickstoff und einen Raumtheil Sauerstoff. Da man durch zahlreiche, an den verschiedensten Orten ausgeführte Analysen gefunden hat, dass diese Zusammensetzung der Luft immer constant bleibt oder nur innerhalb sehr enger Grenzen schwankt, so wird es gestattet sein diejenige Luft als abnorm zu bezeichnen, welche bei der Analyse eine von dem oben angegebenen Verhältniss bedeutend abweichende Zusammensetzung aufweist. Die Luft besteht zwar, wie schon bemerkt, aus Stickstoff und Sauerstoff, doch sind ihr immer, wenn auch nur geringe Mengen von Kohlensäure (in 10000 Vol. Luft im Maximum 5.74 Vol., im Minimum 3.15 Vol., also im Mittel 4.1 Vol.), noch geringere und äusserst schwankende Mengen von Ammoniak, und endlich Wasserdampf beigemischt.

Die Luft kann jedoch Kohlensäure und Ammoniak in grossen und dann gesundheitsschädlichen Mengen, sowie andere schädliche gasförmige Beimengungen enthalten, die ihr Dasein bestimmten localen Verhältnissen zu verdanken haben. So bilden die Respiration und Transspiration vieler an einem Orte zusammengedrängter Menschen und Thiere, verwesende organische Stoffe, die Fabriken mit ihren gasförmigen Abfallsprodukten, gasförmige Ausströmungen aus der Erde u. s. w. die Quellen der Luftverderbniss.

Die vorzüglich häufig vorkommenden und wichtigen gasförmigen Verunreinigungen sind, ausser den schon früher genannten, welche nur in grosser Menge schädlich sind, (Kohlensäure und Ammoniak), das Kohlenoxyd, der Schwefelwasserstoff, das Leuchtgas und an gewissen Orten (in Bergwerken, in der Nähe von Petroleumquellen etc.) das Sumpfgas.

Die Verunreinigungen mit Staub, Russ etc., können wir hier nicht eingehender berücksichtigen.

Chemische Untersuchung.

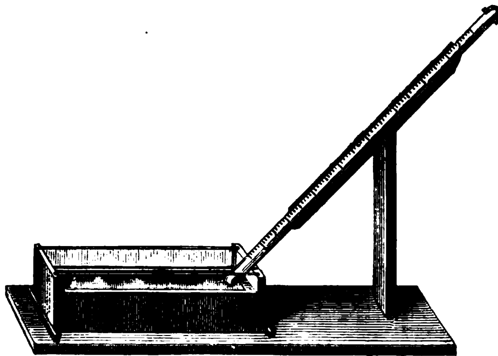
Bevor wir auf die Untersuchung der einzelnen Luftbestandtheile eingehen, sei vorausgeschickt, dass man auf den Geruch der Luft achte, da dieser in vielen Fällen ohne Weiteres über die Natur der vorhandenen Verunreinigung Aufschluss giebt.

Die Erfordernisse für die im Folgenden angegebenen Luftanalysen sind:

1. Eine etwa 100 CCm. fassende ziemlich weithalsige Flasche (Medicinflasche), die zum Aufbewahren der zu untersuchenden Luft dient. Sie wird mit einem guten, luftdicht schliessenden Korkpfropfen versehen. Derselbe wird doppelt durchbohrt und in jedes Bohrloch ein passendes, unten und

oben über den Pfropf etwa zolllang hinausragendes Glasröhrchen gesteckt. Ueber die oberen (aus der Flasche ragenden) Enden beider Glasröhrchen schiebt man nun 1 1/2 bis 2 Zoll lange Kautschukschläuche und in die oberen freien Enden dieser Schläuche wieder etwa zolllange Glasröhrchen, so aber, dass sich die beiden in einem Schlauche steckenden Glasröhrchen nicht berühren. Die Zwischenräume zwischen diesen beiden Glasröhrchen dienen dazu, die Communication zwischen ihnen durch das Zusammendrücken und Wiederöffnen der Kautschukschläuche mittelst

Fig. 8.



gut gearbeiteter Quetschhähne willkürlich unterbrechen und wieder herstellen zu können.

Das Füllen der Flasche mit der zu untersuchenden Luft geschieht entweder so, dass man sie mit Quecksilber füllt und an Ort und Stelle ausleert, oder so, dass man durch die Flasche so lange Luft durchsaugt, bis man sicher sein kann, alle frühere verdrängt zu haben.

2. Eine Quecksilberwanne mit Glaswänden wie sie für gasometrische Versuche gebräuchlich ist. (S. Fig. 8.)

3. Eine Absorbtionsröhre, das ist eine genau calibrirte, in Zehntel-Cubikcentimeter eingetheilte, oben zugeschmolzene unten offene etwa 70 Centimenter lange Messröhre mit einem Durchmesser von etwa 2 Centimenter. (S. Fig. 9.)

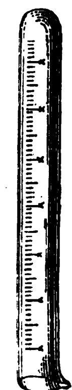
4. Eine gleichfalls in Millimetern eingetheilte Endiometerröhre mit eingeschmolzenen Platindrähten von derselben Länge. (S. Fig. 8.)

5. Ein Barometer.

6. Ein Thermometer.

7. Eine elektrische Batterie (eine Leydner Flasche oder dergleichen).

Fig. 9.



Zur Ausführung des Versuchs wird die Absorbtionsröhre mit einem Tropfen Wasser benetzt. (Es ist vorzuziehen, die Luft im vollkommen feuchten Zustande zu messen, und nicht mit unbestimmtem Feuchtigkeitsgehalt, da man im letzteren Falle nicht bestimmen könnte, wie viel von der Ausdehnung des Gases auf Rechnung der Tension des Wasserdampfes zu bringen ist.) Den Tropfen bringt man mit möglichst vielen Stellen der Röhrenwand in Berührung, füllt dann die Röhre vollständig mit Quecksilber an [1]) und entfernt etwa eingeschlossene Luftblasen durch vorsichtiges Klopfen der Röhre (Anstossen gegen einen Tisch) oder durch Einsenken eines Holz- oder Fischbeinstäbchens an die Stelle, wo man ein Luftbläschen bemerkt. Hierauf wird die mit Quecksilber vollkommen angefüllte Absorbtionsröhre mit einer kleinen, gut aufgeschliffenen matten Glastafel verschlossen, unter

[1]) Diess geschieht am besten mit einer Röhre, die bis an den Boden der Absorbtionsröhre reicht, und die oben einen mittelst eines Stückchen Kautschukschlauchs angebrachten Trichter trägt.

Vermeidung eines Luftzutritts umgestürzt und in die früher bis zur nöthigen Höhe mit Quecksilber gefüllte Wanne gesenkt. Bei jeder solchen Quecksilberwanne befindet sich eine schiefe, auf einem Stativ angebrachte, gewöhnlich mit Tuch bekleidete Rinne, in welche die Absorbtionsröhre, mit der Vorsicht, dass ihr unteres Ende immer unter Quecksilber bleibe, gelegt werden kann.

Das Beschicken der Absorbtionsröhre mit der fraglichen, in der früher beschriebenen Flasche aufbewahrten Luft geschieht nun auf folgende Weise:

Das eine der in dem Korke der Flasche befindlichen Röhrensysteme wird mittelst eines Stückchens Kautschukschlauchs mit einem Trichter, das andere auf dieselbe Weise mit einem gewöhnlichen, oben etwas gebogenen, unten in einen kleinen Schnabel auslaufenden Gasleitungsrohre (aus Glas) versehen. Den Trichter füllt man mit Quecksilber an, lüftet nun beide Quetschhähne und lässt durch das Gasleitungsrohr etwas Luft austreten, bis man annehmen kann, auch dieses mit der zu untersuchenden Luft gefüllt, resp. die andere verdrängt zu haben. Ist diess geschehen, so bringt man den Schnabel des Gasleitungsrohres unter das in Quecksilber getauchte Ende der Absorbtionsröhre, lässt das Quecksilber bis auf etwa 1/3 des früheren Volums durch die Luft verdrängen (füllt also die Röhre bis zu 2/3 mit Luft), sperrt dann die Flasche wieder mit den Quetschhähnen ab und stellt sie für weitere Versuche beiseite.

NB. Werden Luftproben in einfach versiegelten Flaschen zur Untersuchung gebracht, so stürzt man dieselben mit der Mündung nach unten in Quecksilber, entfernt unter Quecksilber den früheren Verschluss und ersetzt ihn, gleichfalls unter Quecksilber, durch den oben beschriebenen, nachdem man die bewussten Glasröhrchen vorerst mit Quecksilber gefüllt hat.

Mit dem Anfüllen der Absorbtionsröhre mit Luft wären

nun die Vorbereitungen zur eigentlichen Analyse beendigt, man hat nur noch in der Nähe des Tisches ein Barometer und ein Thermometer anzubringen.

Bevor man zur Analyse schreitet, lässt man die ganze Vorrichtung eine Zeit lang stehen, damit dieselbe die Temperatur des umgebenden Mediums erlange.

Nun wird das Volum der angewandten Luft bestimmt. Zu diesem Zwecke wird die schief in der Rinne liegende Messröhre vollkommen senkrecht gestellt (was man durch Visiren gegen einen senkrecht herabhängenden Faden oder gegen ein Fensterkreuz leicht erreicht), die Höhe der Quecksilbersäule vom Spiegel des Quecksilbers in der Wanne bis zur Kuppe im Absorbtionsrohr, ferner die Anzahl der vorhandenen Cubikcentimeter Luft, der Barometerstand und die Temperatur des umgebenden Mediums abgelesen und notirt und mit Hilfe dieser Daten das Volum der zu untersuchenden Luft auf dasjenige bei 0° C. und Normalluftdruck, d. i. bei 760 Mm. Barometerstand, nach der gleich anzuführenden Formel reducirt. Hierauf wird die Röhre wieder schief gelegt.

Die Berechnung, wie viel das beobachtete Volum bei 0° und 760 Mm. Barometerstand beträgt, beruht auf folgenden Principien:

Jedes Gas dehnt sich beim Steigen der Temperatur für einen Grad Celsius um $\frac{1}{273}$ seines Volums aus. Steigt die Temperatur von 0° auf 10°, so beträgt die Ausdehnung, also die Volumszunahme $\frac{10}{273}$, steigt sie auf n Grad, $\frac{n}{273}$ des Volums bei 0°. Es ist daher begreiflich, dass von einem Gasvolum, welches z. B. bei 15° C. beobachtet wurde, $\frac{15}{273}$ abgezogen werden müssen, um das der Temperatur 0° entsprechende Volum zu erhalten.

2. Das Volum eines Gases ist dem auf ihm lastenden Drucke umgekehrt proportional, d. h. je grösser der Druck, desto geringer das Volum und umgekehrt. — Wird also ein Gasvolum bei 750 Mm. Quecksilberdruck (Barometerstand) abgelesen, so ist dessen Volum grösser als bei 760 Mm. Quecksilberdruck. Wird daher ein bei einem niedereren Barometerstand abgelesenes Gasvolum auf den normalen Barometerstand reducirt, so wird es in dem verkehrten Verhältnisse der beiden Barometerstände geringer.

3. Erhebt sich in einer Absorbtionsröhre eine Quecksilbersäule über den Spiegel des Quecksilbers in der Wanne, so wirkt diese Säule dem Luftdruck entgegen. Ist daher der beobachtete Barometerstand z. B. 750 Mm., die Quecksilbersäule in der Absorbtionsröhre aber vom Spiegel bis zur Kuppe 50 Mm., so steht das Gas in der Absorbtionsröhre factisch nicht unter dem Drucke von 750 Mm. Quecksilber (d. i. dem zur Zeit vorhandenen Luftdruck), sondern unter einem Drucke von 750—50 Mm. Quecksilber. Wie ersichtlich muss also die Höhe der Quecksilbersäule im Absorbtionsrohr vom Barometerstand abgezogen werden, um den wahren Druck zu erfahren unter dem sich das Gas befindet.

4. Werden die Gase feucht gemessen, so muss noch die Tension des Wasserdampfs bei der beobachteten Temperatur vom Barometerstande in Abzug gebracht werden, da diese Tension dem Luftdruck gleichfalls entgegenwirkt. Die Tension des Wasserdampfs, ausgedrückt in Millimetern Quecksilber, für verschiedene Temperaturen, ist in folgender Tabelle ersichtlich:

Temperatur in Graden Celsius	Tension in Millimetern Quecksilber	Temperatur in Graden Celsius	Tension in Millimetern Quecksilber
0	4,525	21	18,505
1	4,867	22	19,675
2	5,231	23	20,909
3	5,619	24	22,211
4	6,032	25	23,582
5	6,471	26	25,026
6	6,939	27	26,547
7	7,436	28	28,148
8	7,964	29	29,832
9	8,525	30	31,602
10	9,126	31	33,464
11	9,751	32	35,419
12	10,421	33	37,473
13	11,130	34	39,630
14	11,882	35	41,893
15	12,677	36	44,268
16	13,519	37	46,758
17	14,409	38	49,368
18	15,351	39	52,103
19	16,345	40	54,969
20	17,396		

Man kann nun die Rechnung so ausführen, dass man zuerst das beobachtete Gasvolum auf 0° C. reducirt, indem man es mit 273 dividirt, den Quotienten mit der Anzahl der abgelesenen Thermometergrade multiplicirt und dieses Produkt von dem beobachteten Gasvolum subtrahirt. Vom beobachteten Barometerstand wird die Höhe der Quecksilbersäule in der Absorbtionsröhre, sowie bei feuchten Gasen die

Tension des Wasserdampfs abgezogen und hierauf die Proportion gesetzt: Der Normalbarometerstand verhält sich zum beobachteten wie das Volum des auf 0° C. reducirten Gases zu X.

Hätten wir uns z. B. folgende Daten notirt:

Volum des feuchten Gases	= 80.5 CCm.
Temperatur	= 15° C.
Barometerstand	= 759 Mm.
Höhe der Quecksilbersäule in der Röhre	= 4 Mm.

so würden wir die Rechnung folgendermassen führen:

I.

1. 80.5 : 273 = 0.294
2. 0.294 × 15 = 4.410
3. 80.5 — 4.41 = 76.09 = Volum des Gases bei 0° C.

II.

1. 759 — 4 = 755 (Abzug der Quecksilbersäule in der Röhre)
2. 755 — 12.677 = 742.323 (Abzug der Tension des Wasserdampfs bei 15° C.).

III.

$$760 : 742.323 = 76.09 : x$$

$$x = \frac{742.323 \times 76.09}{760} = 74.3$$ d. i. das Volum des Gases bei 0° C. und 760 Mm. Quecksilber.

Statt auf diese Weise kann man die Gase auch kurz nach folgender zusammengezogenen Formel reduciren:

$$V_0 = \frac{V \,.\, 273 \,.\, (B - d - f)}{(273 + t) \,.\, 760}$$

in der V_0 gleich ist dem Volum des Gases bei 0° C. und 760 Mm. Quecksilber; V dem abgelesenen Volum des Gases, B dem beobachteten Barometerstand, d der Höhe der Quecksilbersäule im Absorbtionsrohr, f der Tension des Wasserdampfs und t der beobachteten Temperatur. Stellen wir

in diese Formel unsere früher gebrauchten Zahlen ein, so bekommen wir:

$$V_0 = \frac{(80.5 \times 273) . (759 - 4 - 12 . 677)}{(273 + 15) . 760} = 74.5$$

Es ist klar, dass **d** oder **f**, oder beide wegbleiben, wenn in der Absorbtionsröhre keine Quecksilbersäule, oder das Gas trocken, oder wenn beides der Fall ist.

1. Bestimmung der Kohlensäure, des Sauerstoffs und des Stickstoffs.

Die Feststellung der relativen Menge der genannten drei Gase in einem bestimmten Volum atmosphärischer Luft ist die Hauptaufgabe der chemischen Untersuchung derselben, zu hygienischen Zwecken. Man bestimmt zuerst die Kohlensäure durch Absorbtion mit Aetzkali auf folgende Weise:

1. Ein genügend langer und dicker, mit einem kleinen Oehr versehener Platindraht, wird senkrecht in den durch Ausfeilen erweiterten Eingusscanal einer gewöhnlichen eisernen Kugelform gestellt, die man hierauf mit geschmolzenem Aetzkali anfüllt. Ist das Kali erstarrt, so erwärmt man die Form ein wenig an einer Spirituslampe, öffnet dann die Kugelform und führt die auf diese Weise an den Draht befestigte Kalikugel in die Absorbtionsröhre über das Quecksilber in den mit Luft gefüllten Raum. Die Kalikugel absorbirt nun die Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Kali. — Ist keine weitere Volumsabnahme zu bemerken, so zieht man die Kugel heraus, spült sie mit destillirtem Wasser oberflächlich ab, um die gebildete Kruste von kohlensaurem Kali die eine weitere Absorbtion von Kohlensäure hindern könnte, zu entfernen, bringt sie hierauf abermals in die Absorbtionsröhre, lässt sie eine Zeit lang liegen, entfernt sie dann und bestimmt das restirende Gasvolum auf dieselbe Weise wie das früher am Anfang des

Versuchs geschehen ist. — Die Rechnung unterscheidet sich von der vorigen nur darin, dass die Tension des Wasserdampfs hier nicht in Rechnung kommt, da das Gas durch die Kalikugel getrocknet wurde. Die Differenz zwischen dem Volum des Gases vor und nach dem Aufenthalt der Kalikugel in demselben, gibt das Volum der Kohlensäure.

Nehmen wir nun um die Ausführung einer solchen Berechnung zu demonstriren, die Zahlen die zu dem früheren Beispiel gedient hatten:

Das Volumen der kohlensäurehaltigen feuchten Luft betrug = 80.5 CC. bei 15° C. und 759 Mm. Barometerstand. Die Höhe des Quecksilbers in der Röhre 4 Mm. Auf 0° und 760 Mm. Quecksilberdruck reducirt war das Volum = 74.5 CCm.

Das Volumen der Luft nach dem Aufenthalte der Kalikugel in derselben, also trocken und kohlensäurefrei = 74.3 CCm. bei derselben Temperatur und demselben Barometerstande, nach Abzug der Quecksilbersäure in der Röhre. Das Volum der Luft nach Absorbtion der Kohlensäure war also = 69.9 CCm. bei 0° C. und 760 Mm. Quecksilber. Das Volum der Kohlensäure also = 74.5 — 69.9 = 4.6 CCm. Auf Procente berechnet:

$$74.5 : 4.6 = 100 : x$$

$$x = \frac{4.6 \times 100}{74.5} = 6.1 \text{ Volumprocent Kohlensäure.}$$

Nach der Absortion der Kohlensäure durch die Kalikugel wird der Sauerstoff auf folgende Weise bestimmt:

2. Eine Kugel aus Papiermaché oder einem andern festeren Papier geformt, wird an einem Draht befestigt und dann mit einer syrupdicken, frisch bereiteten Lösung von pyrogallussaurem Kali (bereitet durch Versetzen von Pyrogallussäure mit einem Ueberschuss starker Kalilauge) getränkt. Die Wirksamkeit des pyrogallussauren Kali's beruht darauf, dass es durch den Sauerstoff der Luft sehr energisch oxydirt wird.

Temperatur in Graden Celsius	Tension in Millimetern Quecksilber	Temperatur in Graden Celsius	Tension in Millimetern Quecksilber
0	4,525	21	18,505
1	4,867	22	19,675
2	5,231	23	20,909
3	5,619	24	22,211
4	6,032	25	23,582
5	6,471	26	25,026
6	6,939	27	26,547
7	7,436	28	28,148
8	7,964	29	29,832
9	8,525	30	31,602
10	9,126	31	33,464
11	9,751	32	35,419
12	10,421	33	37,473
13	11,130	34	39,630
14	11,882	35	41,893
15	12,677	36	44,268
16	13,519	37	46,758
17	14,409	38	49,368
18	15,351	39	52,103
19	16,345	40	54,969
20	17,396		

Man kann nun die Rechnung so ausführen, dass man zuerst das beobachtete Gasvolum auf 0° C. reducirt, indem man es mit 273 dividirt, den Quotienten mit der Anzahl der abgelesenen Thermometergrade multiplicirt und dieses Produkt von dem beobachteten Gasvolum subtrahirt. Vom beobachteten Barometerstand wird die Höhe der Quecksilbersäule in der Absorbtionsröhre, sowie bei feuchten Gasen die

Aus den gefundenen Volumprocenten kann man auch die Gewichtsprocente berechnen, wenn man der Berechnung folgende Daten zu Grunde legt:

	1 Liter (1000 Cubikcentimeter) Gas bei 0° und 760 Mm. Luftdruck wiegt Gramm
Atmosphärische Luft	1.29366
Kohlensäure	1.97146
Sauerstoff	1.43379
Stickstoff	1.25456

Der Ansatz für die gefundene Menge Kohlensäure im vorigen Beispiel müsste also wie folgt gemacht werden:

1000 CCm. Kohlensäure wiegen 1.97146 Gramm, daher

$$6 \text{ CCm. x Gramm } x = \frac{1.97146 \times 6}{1000}$$

Wie ersichtlich wäre diese eine höchst verdorbene Luft, da eine normale wie schon früher bemerkt im Maximum nicht mehr als 0.057 — 0.06 Procent Kohlensäure enthalten darf und die Sauerstoffmenge statt 21 nur 15 Volumprocente beträgt.

2. Nachweis und Bestimmung des Kohlenoxydgases in der Luft.

Die Bestimmung des Kohlenoxydgases wird gleichfalls wie diejenige von Kohlensäure und Sauerstoff in der Absorbtionsröhre vorgenommen. — Man bestimmt zuerst die Kohlensäure mit der Kalikugel, nachher entfernt man den Sauerstoff mittelst pyrogallussaurem Kali, wie das früher angegeben wurde. Sind die genannten Gase entfernt, so tränkt man eine Papiermachékugel, die an einem Drahte befestigt ist, mit einer concentrirten Lösung von Kupferchlorür und führt sie in die Absorbtionsröhre. Das Kupferchlorür absorbirt nun das Kohlenoxydgas. Findet keine weitere Abnahme

in diese Formel unsere früher gebrauchten Zahlen ein, so bekommen wir:

$$V_0 = \frac{(80.5 \times 273) . (759 - 4 - 12 . 677)}{(273 + 15) . 760} = 74.5$$

Es ist klar, dass **d** oder **f**, oder beide wegbleiben, wenn in der Absorbtionsröhre keine Quecksilbersäule, oder das Gas trocken, oder wenn beides der Fall ist.

1. Bestimmung der Kohlensäure, des Sauerstoffs und des Stickstoffs.

Die Feststellung der relativen Menge der genannten drei Gase in einem bestimmten Volum atmosphärischer Luft ist die Hauptaufgabe der chemischen Untersuchung derselben, zu hygienischen Zwecken. Man bestimmt zuerst die Kohlensäure durch Absorbtion mit Aetzkali auf folgende Weise:

1. Ein genügend langer und dicker, mit einem kleinen Oehr versehener Platindraht, wird senkrecht in den durch Ausfeilen erweiterten Eingusscanal einer gewöhnlichen eisernen Kugelform gestellt, die man hierauf mit geschmolzenem Aetzkali anfüllt. Ist das Kali erstarrt, so erwärmt man die Form ein wenig an einer Spirituslampe, öffnet dann die Kugelform und führt die auf diese Weise an den Draht befestigte Kalikugel in die Absorbtionsröhre über das Quecksilber in den mit Luft gefüllten Raum. Die Kalikugel absorbirt nun die Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Kali. — Ist keine weitere Volumsabnahme zu bemerken, so zieht man die Kugel heraus, spült sie mit destillirtem Wasser oberflächlich ab, um die gebildete Kruste von kohlensaurem Kali die eine weitere Absorbtion von Kohlensäure hindern könnte, zu entfernen, bringt sie hierauf abermals in die Absorbtionsröhre, lässt sie eine Zeit lang liegen, entfernt sie dann und bestimmt das restirende Gasvolum auf dieselbe Weise wie das früher am Anfang des

gemengt zu explodiren. Man leert zu diesem Zwecke, in dem zu untersuchenden Raume eine mit Kalkwasser gefüllte Flasche aus und entzündet dann die Luft in der Flasche. Es ist jedoch zu bemerken, dass eine Explosion nur dann stattfindet, wenn Luft und Leuchtgas in einem bestimmten Volumsverhältnisse zu einander stehen.

Ist die Menge der in dem zu untersuchenden Luftraume vorhandenen Leuchtgasmenge so gering oder auch so gross, dass diese Prüfungsmittel negative Resultate geben, so wird eine Absorbtionsröhre mit der fraglichen Luft auf die Weise beschickt, wie dies im Eingang dieses Abschnittes angegeben wurde, nur mit dem Unterschiede, dass man zwischen die, die fragliche Luft enthaltende Flasche und das in einen Schnabel auslaufende Gasleitungsrohr ein Fläschchen mit Bleiessig einschaltet, welches mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen ist, in dem ein kurzes, rechtwinklig gebogenes und ein bis an den Boden des Fläschchens reichendes, gleichfalls rechtwinklig gebogenes Glasröhrchen sich befindet. Mit dem Röhrchen, welches bis an den Boden reicht, wird die Flasche verbunden, mit dem andern das Entwicklungsrohr.

Man lässt die auf Leuchtgas zu prüfende Luft darum erst durch Bleiessig streichen, weil man verschiedene Gase wie z. B. Ammon entfernen muss, wenn man den wichtigen Bestandtheil des Leuchtgases, das ölbildende Gas, wie wir gleich sehen werden, durch Absorbtion mittelst concentrirter Schwefelsäure bestimmen will.

Ist die Absorbtionsröhre mit Luft gefüllt, so bestimmt man deren Volum bei 0° und 760 Mm. Quecksilber, hierauf entfernt man mit der Kalikugel die Kohlensäure und schiebt dann eine an einem Draht befestigte, mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Coakskugel in den Luftraum der Absorbtionsröhre. Findet keine weitere Volumsabnahme des Gases statt, so entfernt man die Kugel, notirt das

Die also präparirte Kugel wird in die wieder schief gelegte Röhre, in den mit Luft gefüllten Raum geschoben und einige Zeit dort gelassen. Um sicher zu sein, allen Sauerstoff entfernt zu haben, thut man gut die Kugel zu entfernen und sie durch eine neue, gleichfalls mit pyrogallussaurem Kali getränkte, zu ersetzen. Ist keine weitere Volumsabnahme des Gases zu bemerken, so ist der Versuch beendigt. —

Man entfernt nun die Kugel, notirt nach einiger Zeit das restirende Gasvolum und reducirt es auf die früher angegebene Weise auf 0° C. und 760 Mm. Quecksilber ohne die Tension des Wasserdampfs in Rechnung zu bringen.

Die Differenz zwischen dem Volum vor und nach der Absorbtion durch pyrogallussaures Kali, gibt direct die im untersuchten Luftvolum vorhandene Menge von Sauerstoff, die dann auf Procente berechnet wird, ganz so wie das früher bei der Kohlensäure angegeben wurde.

Dasjenige Gas, welches nach der Absorbtion des Sauerstoffs zurückbleibt, ist Stickstoff, dessen Menge sich aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen und dem von Kohlensäure und Sauerstoff befreiten Luftvolum, oder auch durch directe Rechnung (Reduction des restirenden Gasvolums auf 0° C. und 760 Mm. Quecksilber) ergiebt.

Zur Erläuterung nehmen wir die schon zu den früheren Beispielen verwendeten Zahlen:

Das ursprüngliche reducirte Luftvolum betrug = 74.5 CCm.
Nach Absorbtion der Kohlensäure (reducirt) = 69.9 „
„ „ des Sauerstoffs (reducirt) = 59.5 „

Daher die Menge der Kohlensäure = 74.5 — 69.9 = 4.6 CCm. = 6%
„ „ „ des Sauerstoffs = 69.9 — 59.5 = 10.4 „ = 15%
Die Menge des Stickstoffs = 74.5 — (4.6 + 10.4) = 59.5 = 79%

Daher in 100 Volumen Luft = 6 — Kohlensäure
= 15 — Sauerstoff.
= 79 — Stickstoff.
100

die sich am Boden der Wanne befindet, und lässt durch das Gasgemisch einen electrischen Funken durchschlagen, indem man je eine Electrode einer electrischen Batterie mit je einem aus dem Glase der Röhre hervorragenden Platindrahtende in Berührung bringt. Nach der Verpuffung legt man die Röhre wieder schief und führt eine um einen Draht geschmolzene Chlorcalciumkugel ein (auf dieselbe Weise — mit geschmolzenem Chlorcalcium — bereitet wie eine Kalikugel) um das durch Verbrennen des Sumpfgases (wobei Kohlensäure und Wasser entsteht) gebildete Wasser zu entfernen. Hierauf bestimmt man das Volum des Gases bei 0° C. und Normalbarometerstand (ohne die Tension des Wasserdampfes in Rechnung zu bringen) und führt eine Kalikugel zur Absorbtion der gebildeten Kohlensäure ein (s. bei der Bestimmung der Kohlensäure). Das restirende Gasvolum wird nun wieder auf die bekannte Weise (ohne Rücksicht auf Wasserdampf-Tension) reducirt. Die Differenz zwischen den zwei letzten Ablesungen der Gasvolumina, vor und nach der Absorbtion der Kohlensäure, giebt direct die Menge der aus dem Sumpfgas gebildeten Kohlensäure und da selbe mit dem Sumpfgas gleichen Raum erfüllt, auch direct das in der angewandten Luftprobe vorhanden gewesene Volum Sumpfgas.

Man hat nun bei der Berechnung wie aus dem Vorhergegangenen ersichtlich, nur das verwendete Luftvolum und die Volumsabnahme des Gasgemisches vom Trocknen derselben mit Chlorcalcium angefangen, bis zur Absorbtion mit der Kalikugel zu bestimmen.

Es sei das angewandte Luftvolum = V. Das Volum des Gasgemisches nach der Verpuffung und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium = 2 V.

Die Volumsabnahme des Gasgemisches nach Entfernung der Kohlensäure = x, so ist die Menge des Sumpfgases (y) =

$$= 2\,V - X.$$

auf Procente berechnet:

$$V: (2v - x) = 100 : y; \; y = \frac{(2v - x) . 100}{V}$$

Die Berechnung auf Gewichtsprocente geschieht, wie früher bei Kohlenoxyd etc., mit Hilfe folgender Daten:

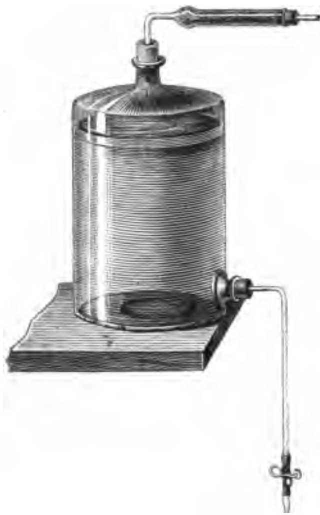
1000 CCm. Luft	bei 0° u. 760 Mm. wiegen	= 1.29366 Grm.
„ „ Sumpfgas	„ „ „ „ „ „	= 0.71689 „

5 Nachweis des Ammoniaks in der Luft.

Wie schon früher bemerkt, ist Ammoniak ein constanter Bestandtheil der Luft, dessen Menge jedoch ausserordentlich gering ist. Tritt Ammoniak in grösserer Menge auf, so lässt es sich durch den charakteristischen Geruch, durch seine Eigenschaft, die Schleimhäute, namentlich die Bindehaut des Auges zu reizen, leicht erkennen. Ist die Menge so gering, dass die genannten Eigenschaften nicht hervortreten und will man trotzdem die Gegenwart von Ammoniak nachweisen, so verfährt man am einfachsten so, dass man eine grosse Menge Luft durch einen mit Salzsäure beschickten Apparat durchsaugt. Es bildet sich dann Chlorammonium (Salmiak), welches durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid und Alkohol nachgewiesen wird. Die Salzsäure bringt man am zweckmässigsten in einen Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat, den man dann mit einem Aspirator verbindet. Als Aspirator dient eine Flasche, die am Boden einen mit einem Hahn versehenen Abfluss besitzt (s. Fig. 10). Diese Flasche wird an ihrer oberen Mündung mit einem Kork, durch den ein rechtwinklig gebogenes nur wenig über das untere Ende des Korkes ragendes Glasröhrchen geht, versehen und dieses Röhrchen mit einem Stückchen Kautschukschlauch mit dem Kugelapparat verbunden; die Flasche wird nun mit Wasser gefüllt, hierauf der Hahn am Abflussrohr geöffnet und die

Luft langsam durch den Apparat gesaugt. Die Geschwindigkeit des Durchströmens lässt sich durch den Hahn leicht reguliren. Durch den Apparat muss mindestens ein halber Kubikmeter Luft passiren. Man giesst hierauf die Flüssig-

Fig. 10.



keit aus dem Kugelapparat in ein kleines Schälchen, verdampft sie bis fast zur Trockne am Wasserbade, fügt etwas Wasser hinzu und dann Platinchloridlösung und Alkohol. Entsteht ein gelber Niederschlag (Platinchlorid-Salmiak), so ist Ammoniak nachgewiesen.

6. Nachweis des Schwefelwasserstoffs in der Luft.

Ein bei der Verwesung mancher organischer Körper (Eiweissstoffe) auftretender gasförmiger Körper, der also ebenfalls eine Quelle der Luftverderbniss werden kann, ist der Schwefelwasserstoff. Der charakteristische Geruch

sowohl, als auch seine prägnanten chemischen Eigenschaften, lassen ihn sehr leicht erkennen.

Man weist ihn nach, indem man die fragliche Luft mit Hilfe eines Aspirators oder auch sonstwie durch eine Lösung von essigsaurem Blei durchsaugt, ganz auf dieselbe Weise wie das bei dem Nachweis des Ammoniaks angegeben wurde. Entsteht in der Bleilösung ein schwarzer Niederschlag (Schwefelblei), so ist die Gegenwart von Schwefelwasserstoff in der Luft nachgewiesen.

7. Nachweis und Bestimmung des Wasserdampfs in der Luft. (Hygrometrie).

Es ist häufig von hygienischem Interesse, die Menge des Wasserdampfs in der Luft zu bestimmen; namentlich kann eine abnorm geringe Menge (eine sehr trockene Luft) desselben zur Erklärung mancher, zu bestimmten Zeiten häufiger auftretenden Krankheiten (Katarrhe) herangezogen werden.

Man bestimmt die Menge des Wasserdampfes einfach auf folgende Weise:

Ein Aspirator (s. Fig. 10) wird mit Wasser gefüllt, hierauf das Wasser in Gefässe abgelassen, die in Kubikcentimeter getheilt sind, und auf diese Weise gemessen. Die Anzahl der im Aspirator enthaltenen Kubikcentimeter Wasser geben dessen Rauminhalt. Waren z. B. 6 Liter Wasser abgeflossen, so ist der Rauminhalt des Aspirators eben so viel, also 6 Liter oder 6000 Kubikcentimeter.

Ist der Aspirator nun auf diese Weise geaicht worden, so verbindet man ihn, nachdem er wieder mit Wasser gefüllt wurde, an seiner oberen Mündung, wie das früher beim Nachweis des Ammoniaks angegeben wurde, mit einem Glasrohr (s. Fig. 10), welches mit kleinen Stückchen Chlorcalcium gefüllt ist und vor dem Versuch gewogen wurde.

Nun lässt man durch Oeffnen des Hahnes am Ausfluss des Aspirators das Wasser ausfliessen; die Luft wird also durch das Rohr mit Chlorcalcium gesaugt und giebt an dieses ihr Wasser ab. Ist alles Wasser aus dem Aspirator abgeflossen, so wägt man das Chlorcalciumrohr abermals und die Zunahme an Gewicht giebt direct die in der durchgesaugten Menge Luft enthaltene Wassermenge. War der durch das frühere Abfliessen bestimmte Rauminhalt des Aspirators = 6000 CCm., das Gewicht des Chlorcalciumrohres vor dem Versuch = 18.4 Grm. und nach dem Versuch 18.9 Grm., so war die Menge des Wasserdampfs in 6000 CCm. Luft = 18.9 — 18.4 = 0.5 Grm.

In 100 CCm. also = 0.008 Grm. Wasser.

Die gefundene Menge Wasser kann leicht auf Gewichts- oder Volumprocente berechnet werden mit Hilfe folgender Daten:

1000 CCm. Luft bei 0° und 760 Mm. Hg. wiegen = = 1.29366.

1000 CCm. Wasserdampf bei 0° und 760 Mm. Hg. wiegen = 0.80651.

Die angeführte Methode der Wasserdampfbestimmung ist keine absolut genaue, namentlich wegen der Unvollkommenheit, die der Bestimmung des zur Verwendung kommenden Luftvolums anhaftet, doch dürfte sie annähernd richtige Resultate geben.

II. Wasser.

Chemische Charakteristik.

Das chemisch reine Wasser ist eine Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff. Dasjenige aber, welches als Nahrungsmittel und zu mannigfachen gewerblichen und häuslichen Zwecken verwendet wird, stellt eine verdünnte Lösung der mannigfachsten anorganischen und organischen Verbindungen in Wasser dar. Das Wasser ist je nach seinem Ursprung und Fundort sehr verschieden. So steht das Wasser, welches sich aus atmosphärischen Niederschlägen bildet (Regenwasser), dem chemisch reinen (destillirten) Wasser am nächsten und enthält nur geringe Mengen Kohlensäure, Ammoniak, Salpetersäure, salpetrige Säure, Sauerstoff und Stickstoff. Reicher an festen Bestandtheilen ist das Quellwasser, welches seine festen Bestandtheile durch Auslaugen des Bodens sowie durch chemische Processe, die zum grossen Theil dem Einflusse der Kohlensäure zuzuschreiben sind, gewinnt. Da es aber, wenn es grössere Strecken Erde durchströmt, der Flächenanziehung des Bodens ausgesetzt ist, in Folge deren verschiedene Salze mit grosser Kraft zurückgehalten werden, so kommt es sehr häufig vor, dass es ärmer ist an festen Bestandtheilen als das sich in den oberen Erdschichten gewöhnlich über einer undurchlässigen fetten Thonschicht ansammelnde Grundwasser. Das Grundwasser ist Regenwasser, welches, indem es die oberen Erdschichten auslaugt, sich mit deren löslichen Salzen beladet und ausserdem noch viel Kohlensäure aufnimmt, mit deren Hilfe es auch sonst unlösliche Körper (z. B. Carbonate der alkalischen Erden) in Lösung bringt. Es ist gewöhnlich reich an organischen Bestandtheilen. Das Flusswasser endlich ist ärmer an festen Bestandtheilen als das Grundwasser, es nähert sich mehr dem Quellwasser.

Die Zusammensetzung des Wassers hängt direct von derjenigen des durchströmten Bodens ab, es ist daher begreiflich, dass man nicht von einer allgemein giltigen normalen Zusammensetzung, wohl aber von den am häufigsten in den Wässern vorkommenden Substanzen reden kann; solche sind: Alkali- und Erdalkalimetalle (Kalk, Magnesia), Thonerde, Eisen, Mangan, Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, manchmal auch Schwefelwasserstoff, ferner organische Substanzen und Gase, wie Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefelwasserstoff.

Wassersorten, welche reich an Kalk- und Magnesiaverbindungen sind, nennt man harte, solche, welche nur einen geringen Gehalt an diesen Salzen aufweisen, weiche Wässer. Das Grundwasser ist gewöhnlich ein hartes, das Flusswasser ein weiches Wasser. Das Quellwasser kann hart oder weich sein, gewöhnlich nähert es sich jedoch dem Flusswasser. Harte Wässer sind zu manchen Zwecken ganz unbrauchbar, so zum Waschen, da sie die Seife zersetzen und unlösliche Kalkseife bilden, zum Kochen mancher eiweisshaltiger Körper, z. B. der Hülsenfrüchte, weil Kalk und Magnesia mit dem Legumin unlösliche Verbindungen geben und das Eindringen des Wassers in das Innere des Samens verhindern. Harte Wässer waren schon oft die Ursache von Dampfkesselexplosionen, da der Kesselstein hauptsächlich aus Kalk- und Magnesiasalzen besteht.

Man unterscheidet permanent und transitorisch harte Wässer. Permanent harte enthalten gewöhnlich schwefelsaure alkalische Erden, z. B. Gyps; transitorisch harte sind Wässer, in denen kohlensaure alkalische Erden durch Vermittlung von Kohlensäure, also als doppelt kohlensaure Salze gelöst sind; sie sind demnach nur vorübergehend hart, denn wird die Kohlensäure durch Kochen vertrieben

oder verflüchtigt sie sich selbst, so fallen die kohlensauren alkalischen Erden nieder und das Wasser wird weich. Der weisse Bodensatz, den manches Wasser bei Zimmertemperatur absetzt, verdankt diesem Vorgang seine Entstehung. Manche Wässer enthalten ausser den gelösten auch suspendirte Körper, die sich durch einfache Filtration entfernen lassen. Sand, Thon, oder organische Körper sind die häufigsten.

Mannigfach können die zufälligen Verunreinigungen des Wassers sein, nicht zu reden von den absichtlichen, die mit den Vergiftungen überhaupt zusammenfallen. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen sind diejenigen löslichen Substanzen, die von thierischen Auswurfsstoffen abstammen. In's Grundwasser gelangen sie, indem diese Auswurfsstoffe durch Regen etc. ausgelaugt werden. Senkgruben, Ställe und Friedhöfe, als Hauptdepôts verwesender thierischer Substanzen, sind es also zunächst, die das Grundwasser verderben und namentlich zum Genuss unbrauchbar machen. Ist die Lage solcher Sammelorte thierischer Abfälle im Verhältnisse zu den Wohnorten noch ausserdem eine erhöhte, so sind alle Bedingungen zur Verderbniss des Trinkwassers gegeben, da das Wasser, welches die verwesenden Substanzen durchschwämmt hat, sich dann mit schädlichen Substanzen beladen in den tieferen Regionen ansammeln wird. Auch das Flusswasser wird verunreinigt ja oft ganz ungeniessbar gemacht, wenn Kanäle mit thierischen Auswurfsstoffen oder Abfallsproducten von Fabriken gefüllt, in die Flüsse münden. Die in solchen verunreinigten Wassern in abnorm grosser Menge auftretenden Körper sind vorzugsweise: salpetersaure und salpetrigsaure Alkali- und Erdalkalimetalle und Ammoniumverbindungen, schwefelsaure und salzsaure Salze, Schwefelverbindungen und lösliche organische Substanzen.

Verunreinigungen anderer Art können von dem Ma-

teriale herrühren, welches zur Verfertigung von Wasserleitungsröhren verwendet wird. So werden z. B. manchmal Bleiröhren gebraucht. Das Blei kann nämlich in Berührung mit Kohlensäure haltigem Wasser in kohlensaures Blei verwandelt werden und mit Hilfe überschüssiger Kohlensäure als Bicarbonat in Lösung gehen.

Chemische Untersuchung.

Ein gutes Wasser muss klar, farblos und geruchlos sein.

Ist das Wasser trübe, so wird es filtrirt und der Rückstand auf einem Platinblech geglüht; bleibt Kohle zurück, so rührte die Trübung von suspendirten organischen Bestandtheilen her. Diese Probe ist natürlich nur dann ausführbar, wenn der Filterrückstand einigermassen ansehnlich ist, wie das manchmal bei schlechtem Brunnenwasser (Grundwasser) vorkommt.

Ist das Wasser gelblich, gelb, oder gar bräunlich gelb gefärbt, so sind wahrscheinlich grössere Mengen organische Substanzen vorhanden. Ein Geruch nach Schwefelwasserstoff oder Ammoniak, oder ein fauliger Geruch, gestattet gleichfalls den obigen Schluss. Man muss jedoch bedenken, dass gewisse Abfallsproducte von Fabriken dem Wasser gleichfalls Schwefelwasserstoff oder Ammoniak zuführen können, in diesem Falle deutet ein Geruch nach Schwefelwasserstoff oder Ammoniak, noch nicht auf die Gegenwart organischer Substanzen.

Am schärfsten tritt der Geruch eines schlechten Wassers bei gelindem Erwärmen hervor. Man erwärmt etwa 200 bis 300 CCm. des zu prüfenden Wassers in einer weithalsigen Flasche auf 40—50° C., um dessen Geruch zu prüfen. Riecht das Wasser nach Schwefelwasserstoff und will man ermitteln ob dasselbe auch einen fauligen Geruch besitzt, so setzt man eine Lösung von Kupfervitriol hinzu, wodurch der Geruch nach Schwefelwasserstoff beseitigt wird.

Durch den Geruch lassen sich auch Verunreinigungen mit anderen gasförmigen Körpern, z. B. mit Leuchtgas (aus schlechten Röhren, die in der Nähe von Brunnen angebracht sind) ermitteln. Auch auf die Reaction des Wassers ist zu achten; man ermittelt dieselbe mit Lackmus- oder Curcumapapier.

Nachweis der Kohlensäure.

Der Geschmack eines an Kohlensäure armen Wassers ist fade. Zum chemischen Nachweis der Kohlensäure wird zu dem in einem mit einem Korke verschliessbaren Glase befindlichen frisch geschöpften Wasser klares Kalkwasser im Ueberschuss gesetzt. Man schüttelt nun eine Zeit lang gut durch. Entsteht gleich oder nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag, der sich in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen löst, so ist Kohlensäure nachgewiesen.

Nachweis der Schwefelsäure.

Etwa 20 CCm. Wasser werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit Chlorbarium versetzt. Ein weisser Niederschlag oder eine weisse Trübung (schwefelsaures Barium) zeigt Schwefelsäure an.

Nachweis der Salzsäure.

10 bis 20 CCm. Wasser werden mit einigen Tropfen Salpetersäure (chlorfrei) und dann mit salpetersaurem Silber versetzt. Ein weisser Niederschlag oder eine weisse Trübung (Chlorsilber) zeigt Chlor an.

NB. Ist die Menge der Schwefelsäure oder des Chlors sehr gross, was man durch Vergleichen der Niederschläge mit denjenigen aus gutem Wasser feststellen kann, so kann diess den Verdacht auf Verunreinigung mit organischen Substanzen erwecken.

Nachweis des Schwefelwasserstoffs.

Schwefelwasserstoff kommt im gebundenen Zustand (in Form von Sulfiden) zuweilen in Abflusswässern von Fabriken vor, entsteht jedoch auch durch Fäulniss organischer, schwefelhaltiger Substanzen, und ist dann gewöhnlich frei, so dass das Wasser danach riecht. Zum chemischen Nachweis versetzt man etwa 300 CCm. Wasser mit einer Lösung von essigsaurem Blei in einer mit einem Kork verschliessbaren Flasche und schüttelt. Ein brauner, oder schwarzer Niederschlag, oder bräunliche Trübung (Schwefelblei) deutet auf Schwefelwasserstoff oder Schwefelverbindungen. Ist die Trübung oder Färbung nur schwach, so bringt man die Flüssigkeit in eine lange, weite, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre und sieht von oben her gegen ein Blatt weissen Papiers in die Flüssigkeit. Bei so dicken Schichten sind auch schon geringe Trübungen auffällig. Man unterlasse auch hier nicht, einen Vergleich mit gutem Wasser anzustellen.

Nachweis des Ammoniaks.

Rührt ein Ammoniak-haltiges Wasser nicht vom Abflusswasser einer Fabrik her, in welchem dem Fabrikzweig zufolge Ammoniak enthalten sein kann, so ist es fast immer ein Zeichen verwesender, faulender organischer Materien. Zum Nachweis des Ammoniaks versetzt man etwa 100 bis 150 CCm. Wasser in einer reinen verschliessbaren Flasche mit etwa $^1/_2$ CCm. Aetznatron und 1 CCm. kohlensaurer Natronlösung. Nachdem der dadurch hervorgerufene Niederschlag sich abgesetzt hat, überträgt man die klare Flüssigkeit in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem sie mindestens eine 15 Cm. hohe Schicht einnehmen muss. Man setzt nun 1 CCm. Nessler'sches

Reagens [1]) zu und beobachtet nach dem Umrühren die Farbe der Flüssigkeitsschicht, indem man von oben durch dieselbe auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht. Ist die Farbe gelbroth bis roth, oder entsteht gar ein rother Niederschlag (Quecksilberammoniumjodid), so ist die Anwesenheit von Ammoniak erwiesen.

Ein brauchbares Trinkwasser darf nur eine schwache Trübung zeigen. Die Trübung oder Färbung vergleicht man auch hier mit der einer gleich hohen Schicht ammoniakfreien destillirten Wassers, welches zuvor mit den gleichen Quantitäten derselben Reagentien versetzt wurde.

Nachweis der salpetrigen Säure.

Zum Nachweis der salpetrigen Säure versetzt man 100 CCm. Wasser mit einigen Tropfen concentrirter reiner Schwefelsäure und fügt Jodkalium und etwas Stärkelösung hinzu. Blaufärbung zeigt salpetrige Säure an.

Nachweis des Calciums und Magnesiums.

Etwa 50 CCm. Wasser werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, darauf mit Ammoniak im Ueberschuss und mit oxalsaurem Ammon versetzt. Eine weisse Fällung (oxalsaurer Kalk) zeigt Calcium an. Von der Fällung wird abfiltrirt und das Filtrat mit phosphorsaurem Natron und nöthigenfalls noch mit etwas Ammoniak versetzt. Entsteht gleich oder nach einiger Zeit ein weisser krystallinischer

---

[1]) Bereitung des Nessler'schen Reagens. Man löst 2 Grm. Jodkalium in 50 CCm. Wasser, fügt Quecksilberjodid unter Erwärmen so lange hinzu bis etwas ungelöst bleibt, lässt erkalten, verdünnt mit 20 CCm. Wasser und versetzt 2 Theile dieser Lösung mit 3 Theilen concentrirter Kalilauge; ein etwa entstehender Niederschlag wird abfiltrirt und die Flüssigkeit gut verschlossen aufbewahrt.

Niederschlag (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia), so ist Magnesia nachgewiesen.

Härtebestimmung.

Wie schon früher erwähnt, nennt man harte Wässer solche, welche Kalk oder Magnesia oder beide in grösserer Menge enthalten. Es folgt daraus, dass eine Härtebestimmung des Wassers nichts anderes ist, als die Bestimmung der darin enthaltenen Kalk- oder Magnesiamenge.

Das Princip der hier anzuführenden Methode ist folgendes:

Wird eine Lösung von Kaliseife (fettsaures Kali) mit einer Flüssigkeit zusammengebracht die Kalk- oder Magnesiasalze enthält, so wird die Seife in der Weise zersetzt, dass sich eine Kalk- oder Magnesiaseife bildet. Das Kali, welches früher an die fette Säure gebunden war, tritt hingegen an diejenige Säure, welche früher mit dem Kalk oder der Magnesia ein Salz gebildet hatte. Würden wir z. B. zu einem Gyps- (schwefelsaures Calcium) haltigen Wasser eine Lösung von Kaliseife geben, so entstünde Kalkseife und schwefelsaures Kali. Die zugefügte Kaliseife wird so lange fort und fort zersetzt, so lange das Wasser noch Kalk oder Magnesiasalze enthält. Wie erkennt man nun den Punkt, bei dem diese Zersetzung aufhört? Auf folgende Weise: So oft man einige Tropfen der Seifelösung zugefügt hat, schüttelt man die Flüssigkeit tüchtig durch; wird die Seife noch zersetzt, so bildet sich nur ein schwacher, nicht bleibender Schaum, da eine Kalk- oder Magnesiaseife nur schwach schäumt, in dem Augenblicke jedoch, in welchem unzersetzte Kaliseife in der Flüssigkeit vorhanden ist, schäumt dieselbe beim Schütteln stark und giebt einen dichten, lange Zeit bleibenden Schaum. Es ist also klar, dass

man sich nur eine titrirte Seifelösung, d. h. eine solche zu verschaffen hat, von der man weiss, dass x CCm., y Mgrm. Kalk oder Magnesia entsprechen, um den Gehalt eines jeden Wassers an Kalk oder Magnesia, resp. um dessen Härte bestimmen zu können.

Aus dem Vorhergegangenen ist aber auch ersichtlich, dass diese Härtebestimmung nur die Gesammtmenge der alkalischen Erden, resp. des Kalks und der Magnesia erkennen lässt, dass wir aber nicht aussagen können, wie viel vom einen oder vom andern Körper vorhanden ist.

Was die zur Ausführung der Härtebestimmung nöthige Seifelösung betrifft, so wird sie so gestellt, dass 36 CCm. derselben genau 12 Milligrammen Kalk entsprechen. Diess geschieht auf folgende Weise:

Zuerst bereitet man eine Lösung von bestimmtem Kalkgehalt. Man löst 0.215 Grm. reinen gepulverten Kalkspath in verdünnter Salzsäure, verdampft die Lösung auf dem Wasserbade bis zur staubigen Trockne, nimmt den Rückstand in destillirtem Wasser auf und verdünnt die Lösung genau bis zum Liter. 100 CCm. derselben enthalten genau die 12 Theilen Kalk entsprechende Menge neutrales Calciumchlorid.

Die Seifelösung wird auf folgende Weise bereitet:

150 Theile Bleipflaster werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Theilen reinem kohlensauren Kali verrieben, bis eine völlig gleichförmige Masse entstanden ist. Man zieht dieselbe mit starkem Alkohol aus, lässt absetzen, filtrirt die Flüssigkeit, wenn sie nicht vollständig klar ist, destillirt von dem Filtrat den Alkohol ab und trocknet die zurückbleibende Seife im Wasserbade. 20 Theile dieser Kaliseife werden in 1000 Theilen verdünnten Alkohols gelöst. Nun bringt man 100 CCm. der oben erwähnten Calciumchloridlösung in ein mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel versehenes, 200 CCm. fassendes Glas, welches zweck-

mässig mit einer Marke versehen ist, bis zu welcher es 100 CCm. fasst, fügt 4 CCm. einer gesättigten Natriumcarbonatlösung hinzu (bereitet, durch Uebergiessen der Sodakrystalle mit wenig destillirtem Wasser und Filtriren nach einiger Zeit) und lässt aus einer Burette so lange von der obigen Seifelösung zufliessen, bis beim Schütteln der charakteristische, feinblasige, mindestens 5 Minuten bleibende Schaum entsteht. Gewöhnlich wird man hiezu weniger als 36 CCm. der concentrirten Seifelösung brauchen. Man verdünnt sie in einem solchen Falle so, dass genau 36 CCm. Seifelösung 100 CCm. der obigen Calciumchloridlösung (= 12 Mgrm. Kalk) entsprechen.

Angenommen, es seien 25 CCm. der zu concentrirenden Seifelösung zur Schaumbildung nöthig gewesen, so werden 25 Raumtheile derselben mit 11 Raumtheilen verdünnten Alkohols verdünnt. Selbstverständlich wird die verdünnte Seifelösung nochmals geprüft und je nach dem Ausfall dieser Prüfung mit noch etwas Alkohol oder concentrirter Seifelösung versetzt, bis 36 CCm. derselben genau 100 CCm. der Calciumchloridlösung = 12 Mgrm. Kalk entsprechen.

Bestimmung der transitorischen oder Gesammthärte.

100 CCm. des zu prüfenden Wassers werden in das früher beschriebene Glas mit eingeriebenem Stöpsel gebracht, 4 CCm. der gesättigten Natroncarbonatlösung hinzugefügt und nun aus einer Burette die titrirte Seifelösung zutröpfeln gelassen, indem man nach jedem Zutröpfeln das Glas verschliesst und schüttelt. Entsteht endlich der oben beschriebene dichte Schaum, der mindestens 5 Minuten bleibt, so ist die Prüfung beendigt. Man liest nun die verbrauchten CCm. Seifelösung ab und erfährt durch einfache Rechnung den Gesammt-Härtegrad des Wassers. Einen

Härtegrad nennt man nämlich die Gewichtseinheit Kalk oder Magnesia in 100000 Theilen Wasser. So wäre ein Härtegrad = 1 Mgrm. Kalk oder Magnesia in 100 CCm. = 100000 Mgrm. Wasser, wenn man 1 CCm. Wasser gleich 1 Grm. annimmt.

Angenommen, 100 CCm. des fraglichen Wassers, mit 4 CCm. Natriumcarbonatlösung versetzt, brauchten 18.6 CCm. Seifelösung, so findet man die Härte des Wassers durch folgende Proportion:

$$36 : 12 = 18.6 : x; \; x = 6.2$$

d. h. wir fanden in 100 CCm. Wasser 6.2 Mgrm. Kalk, also 6.2 Härtegrade. Dividirt man die Summe der verbrauchten CCm. Seifelösung durch 3, so erfährt man noch schneller den Härtegrad, da 3 CCm. Seifelösung einem Mgrm. Kalk entsprechen.

Bestimmung der permanenten Härte.

Zu dieser Bestimmung werden 300 oder 500 CCm. Wasser in einem etwa das doppelte Volum fassenden Kolben wenigstens eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wobei man das verdampfte Wasser recht oft annähernd durch destillirtes ersetzt. Nach dem Erkalten überträgt man das gekochte Wasser in eine 300 CCm. resp. 500 CCm.-Flasche, je nachdem das ursprüngliche Volum des verwendeten Wassers 300 oder 500 CCm. war und spült den Kolben mit destillirtem Wasser nach. Schliesslich füllt man die Maassflasche mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, lässt kurze Zeit absetzen und filtrirt durch ein unbefeuchtetes faltiges Filter in ein trockenes Glas.

In 100 CCm. des filtrirten Wassers wird die Härte auf die früher angegebene Weise bestimmt.

Bei dieser Methode der Bestimmung der permanenten und transitorischen Härte soll darauf aufmerksam gemacht werden, dass ein Wasser, wenn es mehr als 12 Härtegrade besitzt, d. h. wenn in 100 CCm. desselben mehr als 12 Mgrm. Kalk enthalten sind, entsprechend verdünnt werden muss, d. h. man nimmt 10, 20 oder 50 CCm. und verdünnt sie mit destillirtem Wasser auf 100 CCm. Hat man z. B. 20 CCm. Wasser mit destillirtem Wasser auf 100 CCm. verdünnt und in dieser Flüssigkeit 6 Mgrm. Kalk gefunden, so beträgt die Härte des Wassers $5 \times 6 = 30$ Härtegrade.

NB. Die im Vorhergegangenen skizzirte Methode der Härtebestimmung giebt bei Gegenwart von Magnesia etwas niedere Resultate, doch bietet sie durch ihre Einfachheit wieder andererseits so viel Vortheile, dass ich sie für die, den Bedürfnissen des Arztes entsprechendste halte. Fasst man zudem die Härtebestimmung lediglich als Kalkbestimmung auf, so dürfte auch die Ungenauigkeit der Methode nur sehr gering sein.

Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure.

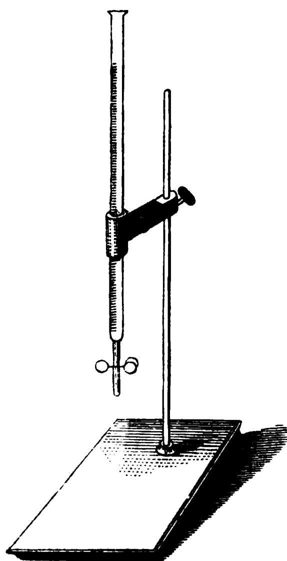
Der qualitative Nachweis der Salpetersäure lässt sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von salpetriger Säure nicht mit Sicherheit führen. Ist das Wasser jedoch frei von salpetriger Säure, so gelingt der Nachweis nach folgenden Methoden:

1. Man säuert 100 CCm. Wasser mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure an, bringt ein Stückchen reines Zink in die sauere Flüssigkeit und fügt etwas Jodkalium und wenig Stärkelösung hinzu. Bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht sofort oder nach einiger Zeit eine Bläuung. Sie rührt davon her, dass die Salpetersäure durch den

nascirenden Wasserstoff in salpetrige Säure verwandelt, das Jod aus dem Jodkalium freigemacht hat, welches nun Stärke bläut.

2. Man versetzt etwa 20 CCm. Wasser schnell mit der doppelten Menge concentrirter Schwefelsäure und fügt aus einer Burette (Fig. 11) sofort sehr verdünnte Indigolösung

Fig. 11.



hinzu. Werden von letzterer mehr als wenige Tropfen entfärbt, so ist Salpetersäure zugegen. Die Reaction beruht auf einer Oxydation des Indigo durch die Salpetersäure [1]).

---

[1]) Bereitung der Indigolösung zum qualitativen Nachweis der Salpetersäure. Man trägt 1 Theil fein zerriebenen, käuflichen, reinen Indigo unter stetem Umrühren langsam und in kleinen Portionen in 6 Theile rauchender Schwefelsäure ein. Die Säure färbt sich dadurch sofort tief blau. Erhebliche Erwärmung ist zu vermeiden,

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure beruht auf dem nämlichen Princip, nämlich auf Entfärbung des Indigo's durch Salpetersäure; man hat sich nur eine titrirte Indigolösung zu verschaffen, d. h. eine solche, von der man weiss, dass so und so viel CCm. derselben von so und so viel Mgrm. Salpetersäure entfärbt werden, um die Menge von Salpetersäure in verschiedenen Wässern bestimmen zu können. Das Ende der Reaction wird an einer grünlichen Färbung des Wassers bei Zugabe eines überschüssigen Tropfens Indigolösung erkannt.

Die titrirte Indigolösung wird auf folgende Weise bereitet:

Man löst 1.871 Grm. reines, trockenes, salpetersaures Kali in 1 Liter destillirten Wassers; 1 CCm. dieser Lösung enthält dann 1 Mgr. Salpetersäureanhydrid (N_2O_5).

Nun verdünnt man die zum qualitativen Nachweis der Salpetersäure beschriebene Indigolösung so weit mit destillirtem Wasser, dass dieselbe anfängt in 12—15^{mm} dicken Schichten durchsichtig zu werden. Darauf vermischt man genau 1 CCm. der soeben erwähnten Kaliumnitratlösung mit 24 CCm. destillirten Wassers, versetzt das Gemisch schnell mit 50 CCm. reiner concentrirter Schwefelsäure und ermittelt die Anzahl CCm. Indigolösung, welche erforderlich sind, um der durch das Vermischen mit conc. Schwefelsäure heissen Flüssigkeit eine grünlich-blaue Färbung zu ertheilen. Man wählt am besten eine Concentration, bei welcher 6—8 CCm. Indigolösung einem Milligramm Salpeter-

---

weil dadurch ein Theil des Indigblaus zerstört wird. In einem solchen Falle empfiehlt sich die Abkühlung des Mischgefässes durch Einstellen in kaltes Wasser, sowie ein geringer Zusatz von concentrirter Schwefelsäure. Wenn aller Indigo eingetragen worden ist, bedeckt man das Gefäss, lässt kurze Zeit absetzen, giesst die blaue Flüssigkeit in die 40fache Menge destillirtes Wasser, mischt, filtrirt und hebt zum Gebrauche auf.

säure entsprechen. Man thut gut, den Versuch mehreremale zu wiederholen, mit Gemischen von 2 CCm. Salpeterlösung und 23 CCm. Wasser und 3 CCm. Salpeterlösung mit 22 CCm. Wasser (das Volum soll nämlich immer 25 CCm. betragen), wobei man, wenn die Indigolösung genau gestellt ist, die doppelte resp. dreifache Menge derselben verbraucht.

Im fraglichen Wasser wird der Versuch nun auf folgende Weise ausgeführt:

Man versetzt 25 CCm. des zu prüfenden Wassers schnell mit 50 CCm. reiner concentrirter Schwefelsäure; das Gemisch erwärmt sich so stark, dass jedes weitere Erhitzen von aussen unnöthig ist. Darauf lässt man unter Umschütteln und ohne Verzug von der titrirten Indigolösung so viel zufliessen, dass die Flüssigkeit dadurch bläulich-grün gefärbt erscheint. Bei einem zweiten sonst genau ebenso angestellten Versuch fügt man die auf diese Weise ermittelte ungefähre Menge der zu verbrauchenden Indigolösung auf einmal hinzu, doch nur so viel, dass man noch bis zur Grünfärbung genau titriren kann. Man verbraucht zum zweiten Male gewöhnlich etwas mehr Indigolösung und verbessert dadurch einen Fehler, welcher beim Vorversuche durch zu langsames Manipuliren entstanden sein kann.

Nehmen wir an, wir hätten eine Indigolösung, von welcher 6 CCm. 1 Mgrm. Salpetersäure anzeigen und von dieser, zu einer Salpetersäurebestimmung in 25 CCm. Wasser 18 CCm. verbraucht, so wären in 25 CCm. Wasser 3 Mgrm. in 100 CCm. (= 4 × 25 CCm.) 12 Mgrm. Salpetersäure enthalten. Also in 100000 Theilen (Milligramm) Wasser = 12 Theile (Mgrm.) Salpetersäure.

Enthält ein Wasser in 25 CCm. mehr als 3, höchstens 4 Mgrm. Salpetersäure, so muss man es mit salpetersäurefreiem destillirtem Wasser entsprechend verdünnen, ehe man die endgiltige Bestimmung darin ausführt.

Hätten wir z. B. bei einem Vorversuch in 25 CCm. Wasser annähernd 6 Mgrm. Salpetersäure gefunden, so haben wir 25 CCm. desselben mit 25 CCm. destillirtem Wasser zu verdünnen und erhalten dann eine Flüssigkeit, von der 25 CCm. ungefähr 3 Mgrm. Salpetersäure enthalten. Dass der darauf folgenden Berechnung nur die angewandte Menge des zu prüfenden Wassers, nicht aber das nach der Verdünnung entstandene Volum zu Grunde gelegt wird, versteht sich von selbst.

Nachweis und Bestimmung der organischen Substanzen.

Der qualitative Nachweis der organischen Substanzen ist sehr einfach. Man verdampft etwa 200 CCm. des zu prüfenden Wassers in einer Platinschaale am Wasserbade zur Trockne und glüht den Rückstand; färbt er sich bräunlich oder schwarz, so sind organische Substanzen, in letzterem Falle sogar in bedeutender Menge zugegen, tritt zugleich ein Geruch nach verbrannten Haaren auf, so sind dieselben stickstoffhaltig. Der Rückstand eines guten Wassers zeigt nur schwache Bräunung.

Eine quantitative Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser ist eigentlich nicht ausführbar, und man muss sich bei der im Folgenden zu skizzirenden Methode begnügen, in der Oxydirbarkeit des Wassers einen Ausdruck für die in demselben enthaltene Menge organischer Substanzen zu finden.

Als Oxydationsmittel wird das übermangansaure Kali (Chamäleon minerale) verwendet. Zur Ausführung der Operation löst man 1 Gramm übermangansaures Kali in einem Liter destilirtem Wasser. Nun erwärmt man 500 CCm. des zu prüfenden Wassers auf 70° C. fügt 1 CCm. reine Schwefelsäure und dann aus einer Burette tropfenweise

die oben genannte Lösung von übermangansaurem Kali hinzu, bis die Flüssigkeit röthlich gefärbt ist. So lange nämlich organische Substanzen im Wasser sind, wird die rothe Lösung entfärbt, indem die Uebermangansäure reducirt wird; sind alle organischen Substanzen schon oxydirt, so bleibt die röthliche Farbe und dient daher zur Erkennung der Endreaction. Dieselbe Operation wird nun auch mit reinem destilirtem Wasser vorgenommen und aus der Differenz zwischen den verbrauchten CCm. Chamäleonlösung schliesst man auf die Menge der in dem zu prüfenden Wasser enthaltenen organischen Substanzen.

Man kann das Resultat nun auf zweierlei Weise ausdrücken, entweder, indem man geradezu die Gewichtsmenge Chamäleon angiebt, die zur Oxydation der vorhandenen organischen Substanzen in 100,000 Theilen Wasser erforderlich sind, oder indem man zur Oxydation verbrauchte Sauerstoffmenge berechnet.

Nehmen wir an, wir hätten zu 500 CCm. Wasser bis zur röthlichen Färbung 20 CCm. Chamäleon verbraucht.

1000 CCm. unserer Lösung enthalten 1 Grm. Chamäleon, daher enthalten 20 CCm. 0.02 Grm. Es benöthigten also 500 CCm. Wasser zur Oxydation 0.02 Grm., daher 100 CCm. 0.004 Grm. Chamäleon, oder anders ausgedrückt:

100,000 Theile (Milligramm) Wasser, 4 Theile (Milligramm) Chamäleon.

Will man die Menge des verbrauchten Sauerstoffs angeben, so hat man sich zu erinnern, dass 100 Gewichtstheile übermangansaures Kali 25.3 Gewichtstheile Sauerstoff abgeben. Es würden also die im früheren Beispiel berechneten 4 Milligramme Chamäleon 1 Milligramm Sauerstoff entsprechen.

Es soll noch bemerkt werden, dass obige Methode der Bestimmung organischer Substanzen durchaus nicht fehlerlos ist. Es können, wie schon bekannt, im Wasser auch noch andere reduzirende Substanzen (salpetrige Säure, Eisen, Schwefelwasserstoff etc.) vorkommen, die dann bei der Titrirung mit Chamäleonlösung in Bausch und Bogen als organische Substanzen in Rechnung kommen würden. Diess wird nur dadurch einigermassen verbessert, dass das mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser vor der Titrirung einige Zeit erwärmt wird, wodurch manche reducirende, flüchtige Körper entfernt werden.

Gerichtlich-chemische Untersuchungen.

Die gerichtlich-chemischen Untersuchungen lassen sich in zwei Abschnitte theilen. Der erste befasst sich mit dem Nachweis von Giften, der zweite mit der Untersuchung von sonstigen Objecten, die als Indicien eines begangenen Verbrechens dienen können, also mit dem Nachweis von Blut, Samen und Meconium.

I. Untersuchung auf Gifte.

Objecte gerichtlich-chemischer Untersuchungen können die mannigfachsten Substanzen werden und es ist daher nicht möglich, sie einzeln aufzuführen. Diess hätte auch durchaus keinen Zweck, denn das analytische Verfahren, welches in den folgenden Zeilen geschildert werden soll, ist immer das nämliche; wenn wir erwähnen, dass bei der Prüfung auf metallische Gifte etwa vorhandene organische Substanzen früher zerstört werden müssen, dass aber nach der Zerstörung so weiter gearbeitet wird, als wenn dieselben nie vorhanden gewesen wären, dass sich dagegen bei der Untersuchung auf organische Gifte bei den verschiedensten Körpern nicht einmal in den vorbereitenden Manipulationen besonders hervorzuhebende Verschiedenheiten ergeben dürften, so haben wir alles erschöpft, was in dieser Hinsicht im Allgemeinen zu bemerken wäre.

Voruntersuchung.

Jeder gerichtlich chemischen Untersuchung wird zweckmässig eine Voruntersuchung vorausgeschickt. Sie besteht in der genauen Besichtigung oder Durchsuchung des Untersuchungsobjectes, unter Umständen mit Zuhilfenahme der

Lupe oder des Mikroskops. Man beachtet auch den Geruch und die Reaction und kann häufig auf diese Weise schon werthvolle Anhaltspunkte gewinnen. Man kann z. B. die Blausäure nach ihrem charakteristischen Geruch nach bitteren Mandeln erkennen. Alkohol, Chloroform, Phosphor lassen sich durch ihren Geruch gewöhnlich auch leicht erkennen, doch ist zu bemerken, dass aus dem Fehlen eines solchen Geruches durchaus nicht mit Bestimmtheit auf die Abwesenheit einer dieser Substanzen geschlossen werden darf, da derselbe z. B. durch Fäulnissgeruch vollkommen gedeckt werden kann.

Phosphorhaltige Massen leuchten im Dunkeln, hat sich aber in Folge von Fäulniss Ammoniak gebildet, ist also der zu untersuchende Körper alkalisch geworden, so findet kein Leuchten statt, es tritt jedoch hervor, wenn mit Weinsäure angesäuert wird und keine anderen Substanzen vorhanden sind (von denen später die Rede sein soll), die das Leuchten verhindern können.

Bei der Durchsuchung der Corpora delicti (die bei Speisen, Darmcontentis, Erbrochenem etc. so vorgenommen wird, dass man die Masse in einem Becherglas mit destillirtem Wasser zu einem Brei anrührt und dann beobachtet, was sich am Boden absetzt), kann man auf charakteristische Theile gewisser giftiger Pflanzen, auf weisse Körnchen ungelösten Arseniks, auf schwarze Körnchen oder Flitterchen von Fliegenstein (metall. Arsen.) etc. stossen. Alles Fremdartige wird mit einer kleinen Pincette herausgeholt, nachdem man das darüber stehende vorsichtig abgegossen, mit destillirtem Wasser abgeschlemmt und zur näheren Untersuchung aufbewahrt.

Nun wägt man die ganze Masse, verwendet die Hälfte derselben zu der nun folgenden chemischen Analyse, die andere bewahrt man in einem wohl verschlossenen Gefäss auf.

Dass man sich vor Beginn der Untersuchung von der Reinheit der Reagentien überzeugen muss, versteht sich von selbst: am besten geschieht das, indem man mit den gleichen Mengen der nämlichen Reagentien, die man zur eigentlichen Untersuchung verwenden will, zuvor einen blinden Versuch macht, d. h. ganz so manipulirt, als wäre das Corpus delicti in Arbeit. Findet man wirklich eine Verunreinigung mit demjenigen Gifte, nach welchem man fahndet, oder überhaupt mit einem Gifte, so wird man nach einiger Ueberlegung und durch systematisches Ausschliessen der Reagentien nach einander, aus wiederholten blinden Versuchen, bald erfahren, welches Reagens das unreine war [1]).

Der nun folgende analytische Gang ist geeignet, alle Gifte nach einander aufzusuchen. Wird jedoch vom Richter nach einem bestimmten Gift gefragt, so ergiebt es sich von selbst, wo man anzufangen hat und wo man mit der Untersuchung aufhören kann.

1. Untersuchung auf Phosphor und Blausäure [2]) (Cyankalium), Alkohol und Chloroform.

Phosphorhaltige Massen zeigen den widrigen Phosphorgeruch, wenn sie auch nur wenig Phosphor enthalten, dagegen tritt das charakteristische Leuchten im Dunkeln nur dann ein, wenn, wie schon bemerkt wurde, die Masse sauer reagirt. Die Blausäure giebt sich durch ihren Geruch nur dann zu erkennen, wenn nicht zu geringe Mengen derselben vorhanden und wenn nicht gleichzeitige andere stark riechende Substanzen zugegen sind.

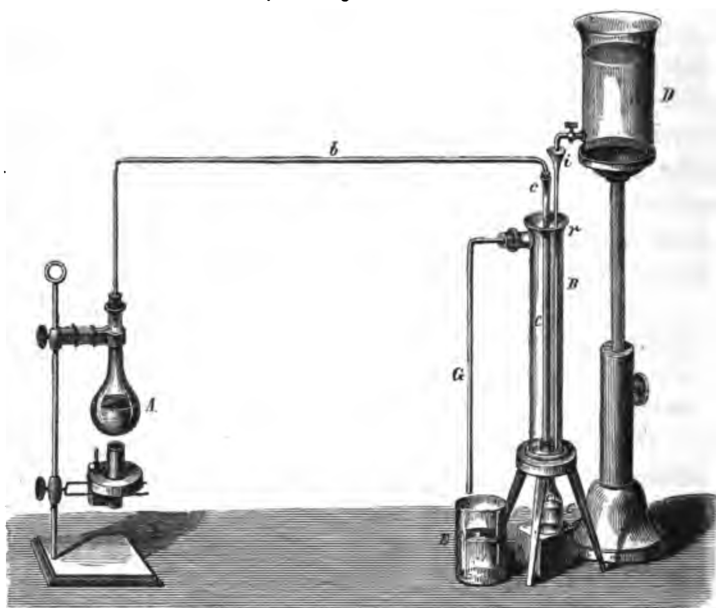
---

[1]) Man vermeidet also z. B. bei der Prüfung auf Arsen zuerst Salzsäure in den Versuch einzubeziehen; gesetzt den Fall man erhielte trotzdem wieder einen Arsenspiegel, so schliesst man die Schwefelsäure aus u. s. w.

[2]) Hieher gehören die Vergiftungen mit bitteren Mandeln.

Um die genannten Gifte nachzuweisen, verfährt man folgendermassen: Man bringt die, wenn nöthig mit destillirtem Wasser verdünnte, jedenfalls aber mit Weinsäure angesäuerte Masse in den Kolben A des in nebenstehender Figur 12 abgebildeten Apparates. Mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt man in der Mündung des Kolbens das lange 2 Mal rechtwinklig gebogene Rohr b, dessen anderes Ende gleich-

Fig. 12.



falls mittelst eines durchbohrten Korkes mit dem senkrechten Kühlrohr c c des gläsernen Kühlapparates B verbunden wird. Der Kühlapparat besteht aus einem Glascylinder r, mit einer Oeffnung im Boden, worin das gläserne, unten spitz zulaufende Kühlrohr mittelst eines Korkes befestigt wird. Der Cylinder steht auf einem hölzernen, in der Mitte mit einem Loche versehenen Dreifuss. Aus dem Wasser-

behälter D lässt man durch die lange, bis an den Boden des Cylinders reichende Trichterröhre i kaltes Wasser in den Cylinder fliessen. Das erwärmte Wasser wird von unten nach oben verdrängt und fliesst seitlich durch G in das Gefäss E ab. Unter das Kühlrohr wird das Kölbchen C gestellt und dient zur Aufnahme des Destillats.

Der beschriebene Apparat wird in einem vollkommen dunkeln Zimmer aufgestellt. Die Masse im Kölbchen darf nicht zu dickflüssig sein.

Nun beginnt man die Destillation, indem man das durch ein Drahtnetz geschützte Kölbchen mit einer kleinen Flamme vorsichtig erwärmt. Ist Phosphor vorhanden, so bemerkt man bald leuchtende Ringe, die sich im Verbindungsrohr gegen den Kühlapparat hin ziehen. Enthält die zu prüfende Masse Alkohol, Aether oder Chloroform, so tritt dieses Leuchten nicht früher ein, bis diese Körper abdestillirt sind. Die Gegenwart mancher Körper, z. B. Terpentinöl, verhindert das Leuchten für die Dauer. Man ersieht daraus, dass man die Destillation in keinem Falle unterbrechen darf und dass nur die Untersuchung des Destillats vollkommen entscheidend ist.

Man thut gut die Vorlage C öfters zu wechseln. Die ersten Portionen derselben enthalten dann die Blausäure (sowie Aether etc.), die späteren den Phosphor, entweder als solchen in Kügelchen, oder als phosphorige- oder Phosphorsäure.

In den ersten Portionen des Destillats wird die Blausäure folgendermassen nachgewiesen:

Zu einem in einem kleinen Bechergläschen befindlichen Theil desselben giebt man einige Tropfen Kali- oder Natronlauge, setzt einige Tropfen Eisenvitriollösung hinzu und rührt tüchtig durch, so dass sich der entstandene grünliche Niederschlag von Eisenoxydulhydrat durch Oxydation zu Eisenoxydhydrat braun färbt. Nun fügt man, um aus dem Eisen-

oxydhydrat Eisenchlorid zu bilden, Salzsäure bis zur sauern Reaction zu. Enthält das Destillat Blausäure, so bleibt Berlinerblau ungelöst; wenn die Menge der Blausäure sehr gering ist, so entsteht eine grünblaue Flüssigkeit, aus welcher nach längerem Stehen Flocken von Berlinerblau sich ablagern.

Einen andern Theil des Destillats vermischt man mit einigen Tropfen Schwefelammonium und verdampft es in einem Porcellanschälchen am Wasserbade bis zur Trockne. Der Rückstand in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Salzsäure schwach sauer gemacht, giebt, wenn Blausäure zugegen war, mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Die Reaction gründet sich darauf, dass Blausäure durch Schwefelammonium in Rhodanammonium (Schwefelcyanammonium) überführt wird.

Dass man auf einen Geruch des Destillats nach bitteren Mandeln zu achten hat, versteht sich von selbst; doch wurde schon früher erwähnt, dass dieser Geruch bei geringen Mengen fehlt, oder durch andere riechende Substanzen verdeckt werden kann.

Was den Nachweis von Phosphor betrifft, so verfährt man dabei wie folgt:

Findet man am Boden des Fläschchens, in welchem sich das Destillat ansammelt, kleine Kügelchen (Phosphor), so giesst man die Flüssigkeit ab, wäscht die Kügelchen mit Alkohol, bringt einen Theil derselben auf ein Filter und lässt an einem warmen Ort trocknen; der Phosphor wird dann schmelzen und sich entzünden. Der übrige Theil der Kügelchen wird in einem kleinen Fläschchen mit Wasser dem Gerichte übergeben.

Enthält das Destillat auch keine Kügelchen, so kann es doch phosphorige Säure oder Phosphorsäure enthalten.

Ist phosphorige Säure da, so wird das Destillat unter Zusatz von starkem Chlorwasser (zur Ueberführung in Phos-

phorsäure) am Wasserbade eingeengt (concentrirt) und diese Lösung nun auf Phosphorsäure geprüft.

Man reagirt im Destillat auf Phosphorsäure:

1. Mit Molybdänflüssigkeit. Zur Molybdänflüssigkeit [1]) welche sich in einer Eprouvette befindet und auf etwa 40° C. erwärmt wurde, giebt man etwas von der zu prüfenden Lösung. War Phosphorsäure vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und nach einiger Zeit scheidet sich der citronengelbe, pulvrige Niederschlag (phosphormolybdänsaures Ammon) aus.

2. Mit schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak. Es entsteht bei Gegenwart von Phosphorsäure ein weisser krystallinischer Niederschlag. (Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.)

Will man eine gegebene Masse nur auf Blausäure, nicht aber auch gleichzeitig auf Phosphor untersuchen, so kann man nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Weinsäure, aus einer Retorte oder einem Kolben, mit entsprechend grossem Liebig'schen Kühler destilliren. Das Destillat wird, wie früher angegeben, auf Blausäure geprüft.

Es wäre der Fall denkbar, dass die zu untersuchende Masse eine nicht giftige Cyanverbindung, das Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) enthielte, in welchem Falle auch ein blausäurehaltiges Destillat resultiren könnte, oder dass neben diesem auch noch Cyankalium oder Blausäure vorhanden wäre.

Von der Gegenwart von Ferrocyankalium überzeugt man sich leicht, wenn man die zu untersuchende Masse mit

---

[1]) 1 Theil Molybdänsäure in 4 Theile Ammoniak gelöst, die Lösung in 15 Theilen Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht gegossen, nach längerem Stehen filtrirt.

Wasser anrührt, eine kleine Portion abfiltrirt und das Filtrat nach Zusatz von etwas Salzsäure bis zur sauern Reaction mit Eisenchlorid versetzt. Entsteht kein blauer Niederschlag, auch nach längerer Zeit nicht, so ist kein Ferrocyankalium vorhanden. Entstünde ein solcher und wollte man untersuchen, ob nebenbei auch noch Cyankalium oder Blausäure vorhanden ist, so empfiehlt es sich, die eventuell früher mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Masse mit etwas Eisenchlorid zu versetzen (um Berlinerblau zu erzeugen), hierauf zu filtriren, das klare Filtrat (sammt Waschwasser) mit so viel weinsaurem Kali zu versetzen, dass sicher alle freie Schwefelsäure an Kali gebunden werde und dieses Filtrat nun auf die früher angegebene Weise zu destilliren.

Auf dieselbe Weise wie Blausäure kann auch Alkohol und Chloroform nachgewiesen werden. — Das Destillat, welches gewöhnlich schon den charakteristischen Geruch der genannten Substanzen erkennen lässt, wird über wasserentziehenden Substanzen rectificirt.

Man bringt das Destillat zu diesem Zwecke in eine kleine tubulirte Retorte (mit angesetztem Kühlapparat), schüttet reichlich trockenes kohlensaures Kali oder Chlorcalcium hinzu und destillirt am Wasserbade.

Prüfung des Destillats auf Alkohol.

Es wurde schon erwähnt, dass der Alkohol sich immer schon durch den Geruch zu erkennen giebt. — Erhitzt man das Destillat in einem Platinlöffel, so entzündet es sich. Wird das Destillat in einer kleinen Retorte mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali erhitzt (destillirt), so sammelt sich in der gut gekühlten Vorlage eine aldehydhaltige Flüssigkeit an, die mit Natronlauge erhitzt sich gelb oder bräunlich färbt und dabei einen eigenthümlichen Zimmtgeruch entwickelt. In der Retorte selbst scheidet sich grünes Chromoxyd ab.

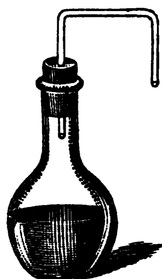
Mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure und etwas essigsaurem Natron erhitzt, entwickelt das alkoholhaltige Destillat den charakteristischen Geruch nach Essigäther.

Wird ein Theil des alkoholhaltigen Destillats in einem Kölbchen mit Platinschwarz bei 40° C. digerirt, so entsteht Essigsäure. Diese giesst man ab, neutralisirt sie mit kohlensaurem Natron, verdampft und erhitzt das zurückbleibende Salz mit etwas arseniger Säure. Es tritt der bekannte Kakodylgeruch auf.

Prüfung des Destillats auf Chloroform.

Die auf Chloroform zu prüfende Flüssigkeit wird in einem Kölbchen erhitzt, in dessen Mündung mittelst eines Korkes eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre befestigt ist (s. Fig. 13). Der horizontale Schenkel der Röhre wird mit einer Lampe an einer Stelle zum Glühen erhitzt. An der glühenden Stelle wird das entweichende Chloroform in Kohle, Salzsäure und Chlor zerlegt. Hält man an die Mündung des absteigenden Schenkels der Röhre einen mit Jodkaliumstärkekleister bestrichenen Papierstreifen, so färbt er sich blau. (Freimachen des Jods durch Chlor.) Die Flüssigkeit im Kölbchen darf nicht in's Sieden gerathen, da sonst die Jodstärkereaction nicht gelingt.

Fig. 13.



2. Untersuchung auf Alkaloide.

Ist das Alkaloid in Speisen, Contentis und dergleichen aufzusuchen, so vermischt man dieselben mit dem doppelten Gewicht möglichst starken, fuselfreien Alkohols, setzt bis zur deutlich sauern Reaction Weinsäure zu und digerirt in

einem Kolben bei gelinder Wärme. Waren die Substanzen früher auf Blausäure oder Phosphor geprüft worden, so dickt man die flüssige Masse am Wasserbade ein; ist die Flüssigkeit stark sauer, so setzt man so viel kohlensaures Natron hinzu, dass dieselbe nur noch schwach sauer ist. Der Zusatz von kohlensaurem Natron hat den Zweck, dem möglichen Verflüchtigen von Chlorarsen aus saurer Lösung vorzubeugen. Alkalisch darf die Flüssigkeit nicht werden, denn dann läuft man Gefahr, dass sich Coniin oder Nicotin verflüchtigt. — Wenn ganze Organe zur Untersuchung vorliegen, so werden dieselben zerschnitten und unter Zusatz von Weinsäure mit Alkohol wiederholt ausgezogen.

Das Ausziehen der zu untersuchenden Substanz mit starkem Alkohol hat den Zweck, die Alkaloide und deren Salze, die darin sämmtlich löslich sind, von vielen andern Verunreinigungen z. B. anorganischen Salzen, Eiweisskörpern etc. zu trennen.

Hat man die Masse nun längere Zeit bei mässiger Wärme mit Alkohol digerirt, so lässt man erkalten, filtrirt den Auszug, wäscht den Rückstand einigemale mit starkem Alkohol und verdunstet den Alkohol des Filtrats am Wasserbade. Beim Verdunsten des alkoholischen Auszugs scheiden sich fast immer fette und harzige Substanzen aus. Von diesen filtrirt man die nun wässerige Lösung durch ein mit Wasser benetztes Filter ab, wäscht mit Wasser nach und verdampft das Filtrat am Wasserbade.

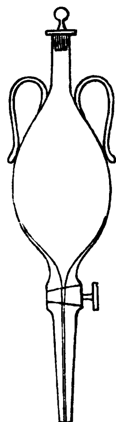
Der beim Verdampfen der wässerigen Flüssigkeit bleibende Rückstand wird nach und nach mit absolutem Alkohol verdünnt und dann noch so lange Alkohol zugegeben, so lange sich noch etwas abscheidet. Würde man gleich eine grosse Menge Alkohol zum Rückstand geben, so würde ein zäher Klumpen entstehen, bei dem kein vollständiges Ausziehen zu erreichen wäre.

Die beschriebene Manipulation mit dem alkoholischen Auszug bezweckt natürlich nichts anderes als eine Reinigung. Die nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszugs restirende wässrige

Flüssigkeit enthält die Alkaloidsalze, die wir durch das Ansäuern der ursprünglichen Masse aus den reinen Alkaloiden erzeugen. Diese Alkaloidsalze sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil schwer- oder unlöslich, sämmtlich leicht löslich aber in säurehaltigem (saurem) Wasser, in Form von sauren Salzen. Diess der Grund, warum man immer danach trachten muss, eine deutlich sauere Reaction zu erhalten. Die reinen Alkaloide sind in Wasser zum grössten Theil schwer löslich, nur wenige werden schon von kaltem Wasser gelöst.

Der Alkoholauszug wird durch ein mit Alkohol benetztes Filter filtrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit Aether geschüttelt. (Sollte sie nicht genügend sauer sein, so muss sie mit etwas Weinsäure versetzt werden.)

Fig. 14.



Das Schütteln wird in einem Kolben oder Schütteltrichter (Fig. 14) vorgenommen. Hat sich die Aetherlösung von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, so giesst man sie in eine Flasche ab, oder hebt sie mit einer Pipette ab, oder trennt sie mit dem Scheidetrichter (s. Fig. 14). Dann versetzt man die wässrige Flüssigkeit abermals mit Aether, schüttelt wieder, hebt wieder ab und wiederholt diese Manipulation so oft, als der Aether noch färbende Substanzen aufnimmt. Die gesammelten Aetherauszüge werden bei Seite gestellt und signirt mit: „Ausschüttlung aus sauerer Lösung.“

Man thut gut, die erste Ausschüttlung, welche die meisten Verunreinigungen enthält, nicht mit den späteren, die das Alkaloid ziemlich rein liefern, zu vermischen.

Aus der sauern wässerigen Lösung nimmt der Aether nur Colchicin, Pikrotoxin und Digitalin auf.

Diese drei Körper sind so schwache Basen, dass sie, wenigstens in Lösungen, mit der Säure nicht verbunden bleiben können und werden darum vom Aether aufgenommen. Uebrigens ist nur das

Colchicin ein Alkaloid; die anderen zwei werden nur darum bei den Alkaloiden genannt, weil sie hier noch am besten unterzubringen sind.

Die durch Behandeln mit Aether gereinigte und von den vorher genannten drei Körpern befreite Alkaloidlösung wird nun am Wasserbade erwärmt, bis der Aether verjagt ist, hierauf mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, eine Zeit lang (1/4 Stunde) stehen gelassen und dann wie früher einigemal mit neuen Portionen Aether geschüttelt. Die Aetherauszüge werden gesammelt aufbewahrt und mit „Ausschüttlung aus alkalischer Lösung“ signirt.

In dieser ätherischen Lösung befinden sich alle Alkaloide mit Ausnahme des Morphins, Narceins und Curarins und der schon früher aus saurer Lösung ausgeschüttelten Körper.

Das Alkalischmachen der Alkaloidsalzlösung hat den Zweck, die Alkaloide aus ihren Verbindungen freizumachen, da nur die Alkaloide selbst, nicht aber auch ihre Salze in Aether löslich sind. Hätten wir z. B. weinsaures Strychnin in wässriger Lösung, so könnten wir dasselbe nicht in den Aether überführen, geben wir aber Natronlauge hinzu, dann erhalten wir weinsaures Natron und freies Strychnin, welches nun vom Aether aufgenommen werden kann. Der Zusatz eines Ueberschusses von Alkali und das Stehenlassen der Flüssigkeit, nachdem sie alkalisch gemacht wurde, bezweckt: das etwa vorhandene Morphin im Ueberschuss von Alkali zu lösen, dann krystallinisch werden zu lassen, um es in Aether vollkommen unlöslich zu machen, und auf diese Weise eine Trennung von andern Körpern zu ermöglichen.

Die vom Aether getrennte alkalische Flüssigkeit enthält Morphin oder zwei andere Körper, welche sich in mancher Beziehung demselben ähnlich verhalten, nämlich Narcein und Curarin. Sie wird mit „Morphin“ signirt zur Untersuchung aufbewahrt.

Nun wird zur Untersuchung der einzelnen, signirten Flüssigkeiten geschritten.

1. Untersuchung des ätherischen Auszugs aus saurer Lösung auf Colchicin, Pikrotoxin und Digitalin.

Da eine nachträgliche Reinigung dieser Lösung nicht gut ausführbar ist, haben wir schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass man gut thut, die erste zur Ausschüttlung verwendete Portion Aether nicht mit den späteren Portionen zu vermischen, weil letztere reiner sind; doch werden auch die ersten Portionen für sich wie folgt geprüft:

Der ätherische Auszug wird nach und nach auf einem Uhrglase, welches auf einem warmen Ziegelstein oder lauem Wasserbade steht, verdunstet, indem man in dem Masse frische Aetherlösung zugiesst, als die frühere verdunstet.

Da Pikrotoxin sowohl, als auch Colchicin und Digitalin in heissem Wasser löslich sind, so erwärmt man den Rückstand mit Wasser und trennt die Lösung von dem, was etwa ungelöst bleiben sollte. Eine gelbe Farbe der Lösung deutet auf Colchicin. — Sollte die Lösung auffallend sauer reagiren, so ist es rathsam, die Säure durch einige Körnchen gefällten kohlensauren Kalk zu neutralisiren, die Lösung einzudampfen, den Rückstand öfters mit Aether auszuziehen, den Aetherauszug verdunsten zu lassen und den Rückstand in Wasser zu lösen. Sollte die wässerige Lösung sehr gefärbt sein, so kann man vorsichtig so lange essigsaures Blei tropfenweise hinzufügen, so lange noch Fällung entsteht. Hierauf filtrirt man ab, wäscht nach, entfernt aus dem Filtrate das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtrirt, schüttelt das Filtrat mit Aether, lässt die ätherische Lösung verdunsten und nimmt den Rückstand mit Wasser auf, oder lässt das wässerige Filtrat geradezu verdunsten, ohne mit Aether auszuschütteln.

Um sehr reine Lösungen zu haben, namentlich aber um eine Krystallisation von Pikrotoxin zu ermöglichen, kann man den Rückstand von der Lösung, die mit essig-

Colchicin ein Alkaloid; die anderen zwei werden nur darum bei den Alkaloiden genannt, weil sie hier noch am besten unterzubringen sind.

Die durch Behandeln mit Aether gereinigte und von den vorher genannten drei Körpern befreite Alkaloidlösung wird nun am Wasserbade erwärmt, bis der Aether verjagt ist, hierauf mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, eine Zeit lang (1/4 Stunde) stehen gelassen und dann wie früher einigemal mit neuen Portionen Aether geschüttelt. Die Aetherauszüge werden gesammelt aufbewahrt und mit „Ausschüttlung aus alkalischer Lösung" signirt.

In dieser ätherischen Lösung befinden sich alle Alkaloide mit Ausnahme des Morphins, Narceins und Curarins und der schon früher aus saurer Lösung ausgeschüttelten Körper.

Das Alkalischmachen der Alkaloidsalzlösung hat den Zweck, die Alkaloide aus ihren Verbindungen freizumachen, da nur die Alkaloide selbst, nicht aber auch ihre Salze in Aether löslich sind. Hätten wir z. B. weinsaures Strychnin in wässriger Lösung, so könnten wir dasselbe nicht in den Aether überführen, geben wir aber Natronlauge hinzu, dann erhalten wir weinsaures Natron und freies Strychnin, welches nun vom Aether aufgenommen werden kann. Der Zusatz eines Ueberschusses von Alkali und das Stehenlassen der Flüssigkeit, nachdem sie alkalisch gemacht wurde, bezweckt: das etwa vorhandene Morphin im Ueberschuss von Alkali zu lösen, dann krystallinisch werden zu lassen, um es in Aether vollkommen unlöslich zu machen, und auf diese Weise eine Trennung von andern Körpern zu ermöglichen.

Die vom Aether getrennte alkalische Flüssigkeit enthält Morphin oder zwei andere Körper, welche sich in mancher Beziehung demselben ähnlich verhalten, nämlich Narcein und Curarin. Sie wird mit „Morphin" signirt zur Untersuchung aufbewahrt.

Nun wird zur Untersuchung der einzelnen, signirten Flüssigkeiten geschritten.

1. Untersuchung des ätherischen Auszugs aus saurer Lösung auf Colchicin, Pikrotoxin und Digitalin.

Da eine nachträgliche Reinigung dieser Lösung nicht gut ausführbar ist, haben wir schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass man gut thut, die erste zur Ausschüttlung verwendete Portion Aether nicht mit den späteren Portionen zu vermischen, weil letztere reiner sind; doch werden auch die ersten Portionen für sich wie folgt geprüft:

Der ätherische Auszug wird nach und nach auf einem Uhrglase, welches auf einem warmen Ziegelstein oder lauem Wasserbade steht, verdunstet, indem man in dem Masse frische Aetherlösung zugiesst, als die frühere verdunstet.

Da Pikrotoxin sowohl, als auch Colchicin und Digitalin in heissem Wasser löslich sind, so erwärmt man den Rückstand mit Wasser und trennt die Lösung von dem, was etwa ungelöst bleiben sollte. Eine gelbe Farbe der Lösung deutet auf Colchicin. — Sollte die Lösung auffallend sauer reagiren, so ist es rathsam, die Säure durch einige Körnchen gefällten kohlensauren Kalk zu neutralisiren, die Lösung einzudampfen, den Rückstand öfters mit Aether auszuziehen, den Aetherauszug verdunsten zu lassen und den Rückstand in Wasser zu lösen. Sollte die wässerige Lösung sehr gefärbt sein, so kann man vorsichtig so lange essigsaures Blei tropfenweise hinzufügen, so lange noch Fällung entsteht. Hierauf filtrirt man ab, wäscht nach, entfernt aus dem Filtrate das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtrirt, schüttelt das Filtrat mit Aether, lässt die ätherische Lösung verdunsten und nimmt den Rückstand mit Wasser auf, oder lässt das wässerige Filtrat geradezu verdunsten, ohne mit Aether auszuschütteln.

Um sehr reine Lösungen zu haben, namentlich aber um eine Krystallisation von Pikrotoxin zu ermöglichen, kann man den Rückstand von der Lösung, die mit essig-

saurem Blei gereinigt wurde, in Alkohol lösen und den Alkohol dann verdunsten lassen. Das Uhrglas erscheint jetzt ausgekleidet mit den zarten Pikrotoxinkrystallen. — Mit den Krystallen oder dem Verdampfungsrückstande überhaupt werden nun die Versuche angestellt.

Die Prüfung mit Reagentien, welche eine charakteristische Färbung hervorrufen, wird in kleinen Porcellanschälchen ausgeführt. Benutzt man kleine Uhrgläser, so werden diese auf weisses oder schwarzes Papier gestellt, je nachdem man gefärbte, ungefärbte oder nur wenig gefärbte Niederschläge erwartet. Man kann auch Glasplatten verwenden, die man mit einer weissen oder schwarzen Unterlage versieht. Mittelst eines Glasstabes, den man in die zu prüfende Alkaloidlösung taucht, bringt man nun mehrere kleine Tropfen in die Schälchen und Uhrgläser oder auf die Platte, und lässt auch die Reagentien auf dieselbe Weise (mit Glasstäbchen) zufliessen.

Reagirt man mit trockenen Rückständen, so werden von denselben mit einem Federmesser kleine Partikelchen losgelöst und in die Schälchen etc. vertheilt. Die Reagentien lässt man gleichfalls mittelst eingetauchter Glasstäbchen zufliessen. Um deutliche Reactionen zu erhalten, empfiehlt es sich oft, die Tropfen der zu prüfenden Lösung und des Reagens nicht augenblicklich zusammenzubringen, sondern langsam ineinander fliessen zu lassen. Zuerst wird immer mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide überhaupt geprüft; diese allgemeinen Reagentien sind: Tanninlösung, Jodlösung (Jod in Jodkaliumlösung), Platinchloridlösung, Goldchloridlösung.

Mit diesen Reagentien geben die wässrigen, eventuell durch eine Spur Säure (Salzsäure) bewerkstelligten Lösungen der Alkaloidsalze, ebenso die Lösungen der in Wasser ziemlich löslichen Alkaloide selbst, mit seltenen Ausnahmen folgende Reactionen:

Tanninlösung: weissen oder gelblichen flockigen Niederschlag. In Lösungen von Morphinsalzen entsteht keine Fällung.

Jodlösung: bewirkt eine braune, verschieden dunkle Fällung.

Platinchloridlösung: bewirkt einen gelben, oft körnig krystallinischen Niederschlag.

Goldchloridlösung: einen ähnlichen, oder flockigen, meist heller gelben Niederschlag.

Man erkennt, ob Colchicin, Digitalin oder Pikrotoxin vorhanden ist, wie folgt:

Colchicin: Die wässerige Lösung des Rückstands ist

gelb, giebt mit Tanninlösung, Jodlösung, Goldchloridlösung deutliche Fällungen (mit Platinchlorid nur dann, wenn die Alkaloidlösung sehr concentrirt ist).

Charakteristische Reaction. Giesst man auf Colchicin (ein Körnchen des trockenen Rückstands) in einem Porcellanschälchen sehr concentrirte (rauchende) Salpetersäure (mindestens 1.4 bis 1.38 spec. Gew.), so zeigt sich eine eigenthümliche violetbraune Färbung, die beim Umrühren mit dem Glasstab braun wird. Wird diese Lösung mit Wasser verdünnt, so wird sie hellgelb, und macht man sie hierauf mit Kalilauge alkalisch, so stellt sich eine prächtig orangegelbe oder orangerothe Färbung ein.

Digitalin: Die wässerige Lösung ist nicht gelb, sie schmeckt bitter, kratzend, ekelhaft; giebt in concentrirter Lösung nur mit Tannin einen Niederschlag.

Charakteristische Reactionen: Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt es einen eigenthümlich süsslichen Geruch, den man mit dem Geruche von Digitalis-Infusum vergleicht.

Löst man in einem Schälchen oder Uhrglase ein Körnchen Digitalin mit Hilfe eines in concentrirte Schwefelsäure getauchten Glasstäbchens und rührt man dann mit einem sehr dünnen Glasstäbchen um, das in Bromwasser (das braune über Brom stehende Wasser) getaucht wurde, so kommt eine violet-röthliche Färbung zum Vorschein, welche ganz an die Farbe der Blüthen der Digitalis purpurea erinnert; sie ist um so reiner, je weniger Digitalin, resp. je mehr Schwefelsäure genommen wurde. Mit dem Zusatz von Bromwasser muss man auch sehr vorsichtig sein, und wurde auch darum ein sehr dünner Glasstab empfohlen.

Sehr wichtig ist bei der Prüfung auf Digitalin das physiologische Experiment.

Man findet bei der subcutanen Injection sehr kleiner

Mengen Digitalinlösung an Fröschen eine exquisite Verlangsamung der Herzbewegung.

Pikrotoxin: Eine wässerige Pikrotoxinlösung wird auch von Tannin nicht gefällt; der Geschmack ist sehr bitter. — Es krystallisirt häufig sehr schön, aus wässeriger und alkoholischer Lösung, in zarten glänzenden Krystallen. Es sei jedoch an diesem Orte erwähnt, dass auch Spuren von Atropin (welches gleichfalls krystallisationsfähig ist) aus saurer Lösung in Aether übergehen können. Ist daher der Rückstand krystallinisch, so darf man nur dann die Gegenwart von Pikrotoxin für erwiesen halten, wenn auch alle übrigen Reactionen auf Pikrotoxin weisen.

Löst man Pikrotoxin in Wasser und einigen Tropfen Natronlauge und giebt man zu dieser Flüssigkeit einige Tropfen Fehling'scher Lösung [1]) und erwärmt man gelinde, so erfolgt Ausscheidung von rothgelbem Kupferoxydul. (Diese Reaction zeigen bekanntlich noch viele andere reducirende Substanzen, wie Zucker etc.)

Es könnte vorkommen, dass in der ätherischen Ausschüttlung aus saurer Lösung keines der genannten Alkaloide vorhanden wäre, dass aber nach dem Verdunsten der Aetherlösung trotzdem ein krystallisirter Körper zurückblieb. Man hat in einem solchen Falle an Cantharidin zu denken. Ueber den Nachweis desselben siehe weiter unten im Kapitel über Cantharidin.

---

[1]) Bereitung der Fehling'schen Lösung. 4 Grm. Kupfervitriol in 16 Grm. Wasser gelöst; ferner 20 Grm. Seignettesalz in Wasser und 70 Grm. Natronlauge von 1.2 spec. Gewicht gelöst; die erstere Lösung allmälig zur letzteren gegossen, die dunkelblaue Flüssigkeit bis zu 115.5 CCm. verdünnt. Man muss sich vor dem Gebrauche stets überzeugen, dass die Flüssigkeit nicht schon für sich beim Erhitzen Kupferoxydul abscheidet.

2. Untersuchung des ätherischen Auszugs aus alkalischer Lösung enthaltend: Nicotin, Coniin, Veratrin, Narcotin, Brucin, Strychnin, Aconitin, Delphinin, Atropin, Physostigmin, Codein, Hyosciamin.

Sollte dieser ätherische Auszug stark gefärbt sein, so unterwirft man ihn einem Reinigungsprocess, der in Folgendem besteht:

Man verdunstet einen Theil des Aethers und setzt zum Reste der ätherischen Alkaloidlösung mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemachtes Wasser und schüttelt. Das saure Wasser entzieht dem Aether die Alkaloide und lässt in demselben nur die gefärbten Stoffe, eventuell noch Reste von Colchicin und Digitalin zurück. Die ätherische Lösung wird von der wässerigen, auf eine der im Eingang des Kapitels besprochenen Arten getrennt. Die wässerige saure Lösung wird nun wieder mit Natronlauge oder kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und mit mehreren frischen Portionen Aether gut ausgeschüttelt. Die nun resultirende rein ätherische Alkaloidlösung wird auf die schon früher bei der Untersuchung des ätherischen Auszugs aus saurer Lösung beschriebene Weise am Uhrglase nach und nach verdunstet. — Enthält der Rückstand etwas Wasser, so kann dasselbe durch Eintauchen eines ganz kleinen Stückchens Chlorcalcium entfernt werden.

Man erkennt, ob eines der im Titel genannten Alkaloide vorhanden ist, wie folgt [1]):

Der Rückstand ist flüssig:

Nicotin oder Coniin.

---

[1]) Was die Ausführung der Versuche betrifft, siehe das bei Colchicin, Digitalin und Pikrotoxin Gesagte.

Ein kleiner Theil des Rückstandes wird mit Wasser und einer Spur verdünnter Salzsäure versetzt, um eine Salzlösung zu erzeugen. Die Lösung darf jedoch keine überschüssige Säure enthalten. Wäre letzteres der Fall, so müsste dieselbe am Wasserbade eingedampft und der Rückstand wieder in Wasser gelöst werden.

Man prüft nun diese Lösung zuerst mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide:

Nicotin und Coniin: Mit Tanninlösung, weisslicher Niederschlag; mit Jodlösung entsteht eine kermesbraune Fällung; mit Platinchlorid gelber Niederschlag; mit Goldchlorid ein flockiger Niederschlag.

Eigenschaften und Reactionen des reinen Nicotins.

Das Nicotin ist eine ölige, gelbliche Flüssigkeit von eigenthümlichem schwachem Tabaksgeruch. Der Geschmack ist brennend scharf. Die weingeistige Lösung färbt gelbes Curcumapapier braun. Mit Chlorwasser versetzt giebt es keine Trübung (Unterschied von Coniin). Das Nicotin ist ziemlich löslich in Wasser; die wässrige Lösung trübt sich nicht beim Erwärmen.

Eigenschaften und Reactionen des reinen Coniins.

Das Coniin ist eine ölige, gelbliche Flüssigkeit von widrigem betäubendem Geruch; — der Geschmack scharf und widrig.

Die weingeistige Lösung färbt gelbes Curcumapapier braun. Mit Chlorwasser versetzt giebt es eine deutliche Trübung (Unterschied von Nicotin). Das Coniin ist viel schwerer löslich in Wasser als Nicotin. Die wässrige Lösung trübt sich deutlich beim Erwärmen.

Nicotin und Coniin unterscheiden sich also nach dem früher gesagten durch den Geruch, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser, durch die Trübung der wässrigen Lösung des Coniins beim Erwärmen, und durch die Reaction mit Chlorwasser.

Hat man diese Prüfungen ausgeführt und auf die Gegenwart von Nicotin oder Coniin geschlossen, so unterlasse man es trotzdem nie zu constatiren, dass der gefundene Körper flüchtig sei, da die Flüchtigkeit das charakteristischeste Merkmal dieser beiden Alkaloide ist. —

Verwendet man zu dem Versuch das reine Coniin oder Nicotin, so wird dasselbe mit Wasser in eine ganz kleine Retorte gebracht, diese mit einem kleinen Kühler verbunden und nun die Mischung destillirt. War wirklich eines der beiden flüchtigen Alkaloide vorhanden, so findet man es wieder in der Vorlage.

Verwendet man ein Nicotin- oder Coniinsalz, so muss die Lösung desselben mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann auf die früher beschriebene Weise destillirt werden.

Bei dieser Manipulation kann es vorkommen, dass man nach dem Verdunsten der Aetherlösung zwar einen flüssigen, flüchtigen Rückstand erhält, dass aber dieser Rückstand weder Coniin noch Nicotin sondern Anilin ist. Eine Verwechslung ist jedoch nicht gut möglich, denn schon der auffallende und charakteristische Geruch des Anilins wird eine solche verhüten. Ueber den Nachweis und die Reactionen des Anilins siehe bei den Anilinfarben.

einander durch folgende Reaction, die nur dem Delphinin zukommt: [1])

Löst man das Alkaloid in kalter concentrirter Schwefelsäure in einem Schälchen und rührt man die Lösung mit einem in Bromwasser getauchten Stäbchen um, so kommt eine violett-röthliche Färbung zum Vorschein.

Atropin, krystallisirt in seideglänzenden, flachen spiessförmigen Krystallen. Das Alkaloid und seine Salze erweitern die Pupille ausserordentlich beim Einträufeln der Lösung in's Auge. (Diess die wichtigste Reaction.)

Löst man in einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure einige Körnchen molybdänsaures Ammon (oder rothes chromsaures Kali), erhitzt man ziemlich stark, rührt Atropin ein und spritzt, unter Umrühren, einige Tropfen destillirten Wassers zu, so tritt ein feiner Blumenduft auf, der anfangs an die Blüthen von Spiraea ulmaria (Spierstaude), später auch an Bittermandelöl erinnert.

Physostigmin (Eserin) bildet entweder eine geschmacklose, farblose, firnissartige Masse, oder rhombische Blättchen. Die ursprüngliche farblose Lösung des Physostigmins wird bei Einwirkung von Licht und Wärme und bei Gegenwart von Säure, durch Zersetzung bald roth.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die jedoch bald in Olivengrün übergeht.

Charakteristisch für Physostigmin ist die physiologische Wirkung. Bei Applikation seiner Lösung auf die Conjunctiva des Auges, wird die Pupille bedeutend verengt. (Physostigmin, oder das Extract der Calabarbohne werden behufs Verkleinerung der Pupille bekanntlich in der Oculistik angewendet).

---

[1]) Auch Digitalin giebt die Reaction, doch muss dasselbe in der ätherischen Ausschüttlung aus saurer Lösung gefunden werden.

B r u c i n krystallisirt in Prismen oder sternförmig gruppirten Nadeln oder tritt als krystallinisches Pulver auf. Brucin und Brucinsalze färben concentrirte Salpetersäure roth, die Farbe wird bald gelbroth, beim Erwärmen gelb. Fügt man dann der Lösung Zinnchlorür oder Schwefelammonium zu, so geht die gelbe Farbe in eine höchst intensiv violette über.

S t r y c h n i n krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen oder Octaëdern, oder tritt als weisses Pulver auf.

Löst man Strychnin in concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Schälchen befindet, fügt man zu dieser Lösung ein Körnchen rothen chromsauren Kali's und neigt man das Schälchen hin und her, so fliessen violette Streifen vom Salze ab. Schiebt man das Salz mit dem Glasstabe hin und her, so entstehen blaue und violette Streifen und Flecke. Eine ähnliche Reaction giebt Anilin, doch unterscheidet sich dasselbe genügend vom Strychnin dadurch, dass es einen öligen Körper mit dem charakteristischen Anilingeruch darstellt. Ueber den Nachweis von Anilin s. p. 133.

A c o n i t i n bildet ein weisses Pulver oder einen weissen Anflug.

D e l p h i n i n ist ein weisses kreideartiges Pulver.

Beide, (Aconitin und Delphinin) geben folgende Reaction:

Man übergiesst das Alkaloid in einem Schälchen mit 1 bis 2 CC. officineller Phosphorsäure und hält das Schälchen mit der linken Hand über eine sehr kleine Flamme. Durch fortwährendes Bewegen des Schälchens befördert man die Verdampfung. Sobald sich ein röthlicher oder bräunlicher Anflug im Schälchen zu zeigen beginnt hält man dasselbe höher, so dass die Verdampfung langsam fortschreitet und rührt nun mit einem Stäbchen fortwährend bis sich eine violette Färbung zeigt.

A c o n i t i n und D e l p h i n i n unterscheiden sich von

dann alles Morphin auf und hinterlässt es beim Verdunsten in Krystallen.

Wäre die Amylalkohollösung stark gefärbt, so kann man sie reinigen, indem man sie mit heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser schüttelt. Das saure Wasser (welches nun das Morphin enthält) wird vom gefärbten Amylalkohol getrennt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit frischen Portionen Amylalkohol geschüttelt. Dieser von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und verdunstet, hinterlässt das Morphin genügend rein.

Es kann bei einer Vergiftung mit Opium vorkommen, dass in der alkalischen Flüssigkeit gleichzeitig Morphin und Narcein zugegen sind. Beim Ausschütteln mit Amylalkohol würde mit dem Morphin gleichzeitig ein, wenn auch kleiner Theil Narcein in Amylalkohol übergehen. Man trennt die zwei Alkaloide nach dem Verdunsten des Amylalkohols mittelst lauwarmen Wassers, welches das Narcein löst und beim Verdunsten krystallinisch hinterlässt, das Morphin aber nicht zu lösen vermag.

Der Rest des Narceins, gleichgültig ob gleichzeitig Morphin gefunden wurde oder nicht, wird auf folgende Weise isolirt: die alkalische Flüssigkeit wird unter Zusatz von etwas Glaspulver am Wasserbade völlig eingetrocknet und der gepulverte Rückstand einen Tag lang mit absolutem Alkohol bei gelinder Wärme digerirt, in die Lösung dann Kohlensäure eingeleitet, um das freie Alkali, welches das Narcein gelöst hält, in kohlensaures überzuführen, die Lösung filtrirt und das klare Filtrat am Wasserbade verdunstet. Der Rückstand wird zur Entfernung des Fettes wieder in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, eingedampft und der Rückstand wieder in Alkohol gelöst. Wiederholt man diese Operation einige Male, so gelingt es, das Narcein aus der alkoholischen Lösung genügend rein zu erhalten.

Auf die oben geschilderte Weise kann aus der alkalischen Flüssigkeit auch das Curarin abgeschieden werden.

Eigenschaften und Reactionen des Morphins.

Das Morphin tritt in kleinen farblosen Prismen oder als krystallinisches Pulver auf.

Bringt man in eine Eprouvette Wasser, mehrere Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, dann ein wenig Jodsäure und schüttelt, so muss die Schwefelkohlenstoff- oder Chloroformperle ungefärbt bleiben. Bringt man zu dieser Mischung Morphin oder ein Salz des Morphins und schüttelt wieder, so findet Reduction der Jodsäure statt, Jod wird frei und färbt den Schwefelkohlenstoff oder das Chloroform, welches sich ablagert, roth oder röthlich. Eine möglichst neutrale Lösung eines Morphinsalzes (die man bereitet, indem man Morphin in Wasser und einer Spur Salzsäure löst, eindampft und den Rückstand wieder in Wasser löst), wird bei vorsichtigem Zusatz einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung blau bis blaugrün gefärbt.

Trägt man Morphin in concentrirte Salpetersäure ein, so färbt sich diese blutroth; die Farbe geht später in Gelb über [1]).

Narcein krystallisirt in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln.

Eine Narceinlösung mit einer jodhaltigen Lösung von

[1]) Die beschriebenen Reactionen des Morphins können durch die Gegenwart von arseniger Säure undeutlich gemacht werden. Zur Abscheidung der letzteren leitet man in die mit etwas Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, filtrirt ab, macht das Filtrat alkalisch und entzieht demselben das Morphin durch Schütteln mit Amylalkohol.

Kaliumzinkjodid [1]) versetzt, lässt haarförmige, nach einiger Zeit schön blau werdende Nadeln fallen.

Curarin krystallisirt in vierseitigen farblosen Prismen. Concentrirte Salzsäure färbt es purpurroth; salpetersäurehaltige Schwefelsäure anfangs violett-bräunlich, später rein violett.

Mit concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali giebt es eine ähnliche Reaction wie Strychnin.

Wichtig ist das physiologische Experiment. Schon sehr kleine Mengen einer Curarinlösung, einem Frosche subcutan injicirt, lassen alle willkürlichen Muskelbewegungen aufhören, während die unwillkürlichen, die Herz- und peristaltischen Darmbewegungen ungestört bleiben.

Abscheidung und Erkennung des Cantharidins.

Wiewohl dieser Stoff kein Alkaloid, sondern eine stickstofffreie Säure ist, erscheint es doch am passendsten, ihn an dieser Stelle zu besprechen.

Die auf Cantharidin zu prüfende Masse wird, nachdem ein etwa vorhandener Ueberfluss an Wasser durch Verdunsten entfernt wurde, durch einige Stunden mit schwefelsäurehaltigem Weingeist ausgekocht. Die Lösung wird filtrirt, der Alkohol verjagt und die nun restirende saure wässerige Flüssigkeit mehrere Male mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird nun mit Wasser geschüttelt, um etwa anhängende Schwefelsäure zu entfernen und dann verdunstet. Sie liefert das Cantharidin krystallinisch. Sollte es noch unrein sein, so löst man es nochmals in Chloroform, schüttelt diese Lösung mit

[1]) Bereitung der Kaliumzinkjodidlösung: Eine neutrale Lösung von Chlorzink wird mit so viel Jod- Jodkaliumlösung versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag (Jodzink) sich wieder löst.

kalihaltigem Wasser (wodurch das Cantharidin als Kalisalz in wässerige Lösung geht), entfernt das Chloroform mittelst eines Scheidetrichters (den Rest durch Erwärmen am Wasserbade), macht die kalische Flüssigkeit durch Schwefelsäure wieder sauer (um das Cantharidin frei zu machen), schüttelt die saure Lösung wieder mit Chloroform und gewinnt dann durch Verdunsten desselben das reine Cantharidin.

Das Cantharidin krystallisirt in vierseitigen Säulen. Es ist in kali- oder natronhaltigem Wasser als entsprechendes Salz leicht löslich. Es wird aus einer solchen, nicht zu verdünnten Lösung, von Chlorbarium weiss, von Kupfervitriol grau gefällt.

Die wichtigste Reaction ist diejenige, welche sich auf die blasenziehende Eigenschaft des Cantharidins gründet.

Zu diesem Zwecke löst man etwas in Olivenöl auf, tränkt damit ein Leinwandläppchen und befestigt es mittelst Heftpflasters auf dem Arme oder der Brust.

Bevor man Versuche mit dem gefundenen Alkaloid oder sonstigen giftigen Körpern anstellt, kann man die Substanz auf einem tarirten Uhrglase wägen, um dem Richter genauere Angaben über die Menge derselben machen zu können. Wurde nicht alles zu Versuchen verwendet, so wird der Rest, passend verschlossen, dem Gutachten beigelegt.

3. Untersuchung auf metallische Gifte.

Es wurde schon im Eingange dieses Abschnittes erwähnt, dass der eigentlichen chemischen Untersuchung immer eine genaue Durchsuchung der zu prüfenden Masse vorangehen muss. Hat man hiebei weisse Körnchen (Arsenik) oder schwarze Körnchen oder Flitterchen (Fliegenstein, metallisches Arsen) gefunden, so prüft man dieselben, nachdem man sie mit Alkohol abgespült hat wie folgt:

Untersuchung der weissen Körnchen und schwarzen Flitter.

Man bringt ein Körnchen in den unteren, engeren Theil eines Glasröhrchens, welches die in Fig. 15 gezeichnete Gestalt besitzt, so dass es in die zugeschmolzene Spitze zu liegen kommt und schiebt, gleichfalls in diesen engeren Theil, dicht über das Körnchen einen dünnen länglichen Splitter gut ausgeglühter Holzkohle.

Fig. 15.



Hierauf erhitzt man mit einer sehr kleinen Flamme zuerst den Kohlensplitter zum Glühen und nähert sich dann allmälig vorsichtig dem weissen Körnchen, indem man die früher horizontal in die Flamme gehaltene Röhre allmälig in vertikale Lage bringt. Der Arsenik (arsenige Säure) verflüchtigt sich, passirt die glühende Kohle, wird dort reducirt und lagert sich im kälteren Theil der Röhre als metallisch glänzender Arsenspiegel ab.

Hat man mehrere Körnchen, so macht man vor Allem noch einen solchen Reductionsversuch, um die Glasröhre mit dem Arsenspiegel den Acten beilegen zu können.

Zur Ueberzeugung, dass der Körper wirklich Arsen sei, macht man noch folgende Versuche:

An der Stelle, wo sich der Spiegel befindet, theilt man die Röhre durch eine feine Feile in zwei Theile. Den einen Theil bringt man in eine Lösung von Natriumhypochlorid (unterchlorigsaurem Natron), worin sich der Arsenspiegel augenblicklich lösen muss, den andern Theil vorsichtig in eine sehr kleine Flamme, indem man das Ende mit dem Spiegel etwas höher hält. Man beobachtet eine

kalihaltigem Wasser (wodurch das Cantharidin als Kalisalz in wässerige Lösung geht), entfernt das Chloroform mittelst eines Scheidetrichters (den Rest durch Erwärmen am Wasserbade), macht die kalische Flüssigkeit durch Schwefelsäure wieder sauer (um das Cantharidin frei zu machen), schüttelt die saure Lösung wieder mit Chloroform und gewinnt dann durch Verdunsten desselben das reine Cantharidin.

Das Cantharidin krystallisirt in vierseitigen Säulen. Es ist in kali- oder natronhaltigem Wasser als entsprechendes Salz leicht löslich. Es wird aus einer solchen, nicht zu verdünnten Lösung, von Chlorbarium weiss, von Kupfervitriol grau gefällt.

Die wichtigste Reaction ist diejenige, welche sich auf die blasenziehende Eigenschaft des Cantharidins gründet.

Zu diesem Zwecke löst man etwas in Olivenöl auf, tränkt damit ein Leinwandläppchen und befestigt es mittelst Heftpflasters auf dem Arme oder der Brust.

Bevor man Versuche mit dem gefundenen Alkaloid oder sonstigen giftigen Körpern anstellt, kann man die Substanz auf einem tarirten Uhrglase wägen, um dem Richter genauere Angaben über die Menge derselben machen zu können. Wurde nicht alles zu Versuchen verwendet, so wird der Rest, passend verschlossen, dem Gutachten beigelegt.

3. Untersuchung auf metallische Gifte.

Es wurde schon im Eingange dieses Abschnittes erwähnt, dass der eigentlichen chemischen Untersuchung immer eine genaue Durchsuchung der zu prüfenden Masse vorangehen muss. Hat man hiebei weisse Körnchen (Arsenik) oder schwarze Körnchen oder Flitterchen (Fliegenstein, metallisches Arsen) gefunden, so prüft man dieselben, nachdem man sie mit Alkohol abgespült hat wie folgt:

Der im Folgenden skizzirte Gang eignet sich, sämmtliche Metallgifte in organischen Gemengen nachzuweisen.

Die zu prüfende Masse wird in einer Porcellanschale mit dem doppelten Gewicht reiner, mässig starker Salzsäure und gleichzeitig mit einer Federmesserspitze voll chlorsauren Kalis versetzt [1]) und bei gelinder Wärme (am Wasserbade) digerirt. Man fährt mit dem Zusatz von kleinen Mengen chlorsauren Kali's so lange fort, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden und deutlich nach Chlor riecht; hierauf giebt man noch etwas chlorsaures Kali zu, erhitzt nun stärker (am Drathnetz über freiem Feuer), bis der Geruch nach Chlor verschwunden, lässt erkalten und die gebildete schmierige Masse sich absetzen, verdünnt mit destillirtem Wasser und filtrirt hierauf durch ein schwedisches Filter, weil es vorgekommen sein soll, dass ordinäres Filtrirpapier arsenhaltig war. — Den Rückstand, wir wollen ihn mit A bezeichnen, wäscht man einige Male mit Wasser, bewahrt ihn auf zur etwaigen Prüfung auf Blei, Silber oder Barium, vereinigt Filtrat und Waschwasser und leitet nun in diese Flüssigkeit unter Erwärmen Schwefelwasserstoffgas. Diess geschieht am besten in einem entsprechend geräumigen Kolben oder hohem Becherglas, welches während des Einleitens am Wasserbade erwärmt wird. Man leitet das Gas 12 bis 24 Stunden ununterbrochen ein und filtrirt nach mehrstündigem Stehenlassen (nach welcher Zeit die Flüssigkeit noch immer stark nach Schwefelwasserstoff riechen muss) die Flüssigkeit vom entstandenen Niederschlag durch ein schwedisches Filter. Der Niederschlag wird gewaschen, Filtrat und Waschwasser durch Eindampfen am Wasserbade concentrirt und in die concentrirte Lösung abermals längere Zeit Schwefelwasser-

[1]) War die Masse schon früher auf Blausäure, Phosphor und Alkaloide untersucht, so werden die Rückstände von diesen Operationen zur Untersuchung verwendet.

stoff eingeleitet. Entsteht abermals ein Niederschlag, so wird durch das nämliche Filter, welches den ersten Niederschlag enthält, filtrirt und der Rückstand gewaschen. Dieser Rückstand enthält die Metalle der Kupfer- und Arsengruppe, das Filtrat, **B**, enthält die Metalle der Eisengruppe, eventuell Barium, und wird zur Untersuchung aufbewahrt.

Wir berücksichtigen natürlich nur giftige Körper und haben uns daher um die Gruppe der Alkalien nicht zu kümmern. Es kommen allerdings häufig Vergiftungen mit Laugen vor, doch geschehen diese, sowie auch Vergiftungen mit Säuern, entweder in selbstmörderischer Absicht oder durch Irrthum, da die hervorstechenden Eigenschaften dieser Gifte sie für heimliche Mordanschläge unbrauchbar machen. Sollten trotzdem solche Fälle vorkommen, was z. B. bei an Kindern verübten Morden möglich wäre, so würden die pathologisch anatomischen Erscheinungen meist viel sichereren Aufschluss geben, als die chemische Untersuchung, da es sich gewöhnlich um Körper handelt, die in nicht unbeträchtlicher Menge schon im normalen Organismus vorkommen.

Der Schwefelwasserstoffniederschlag wird am Filter mit Schwefelammonium mehrere Male übergossen, ausgesüsst; die Schwefelammoniumlösung **C** enthält die Körper der Arsengruppe, der Rückstand **D** die Körper der Kupfergruppe.

Bevor wir weiter gehen, soll noch bemerkt werden, dass zwei Körper und zwar Blei und Barium an zwei Orten, nämlich das Blei bei **A** und **D**, Barium bei **A** und **B** vorkommen können.

Untersuchung des Rückstandes A aut Blei, Silber und Barium.

In diesem Rückstande sind Blei und Barium als schwefelsaure Salze, Silber als Chlorsilber enthalten. — Es ist begreiflich, dass die genannten schwefelsauren Verbindungen nur nach Massgabe der in der organischen Masse vorhandenen Schwefelsäure und Schwefelmenge sich bilden konnten, dass also ein anderer Theil wohl in Form einer löslichen Verbindung anderen Orts gefunden werden kann.

Man untersucht den Rückstand A auf folgende Weise:

Man trocknet ihn vollständig aus und zerreibt ihn eventuel mit dem Filter. Die zerriebene Masse wird mit trockener Soda und mit Salpeter (dessen Menge sich nach der Menge der zu oxydirenden organischen Substanz richtet) in einer Reibschale innig gemischt und nach und nach in einen glühenden Porcellantiegel eingetragen. Die Verbrennung der organischen Substanz geschieht unter Verpuffung. Wäre nicht Alles verbrannt, so fügt man noch etwas Salpeter zu.

Die im Tiegel zurückgebliebene geschmolzene Masse wird im Tiegel mit Wasser aufgeweicht und die trübe Flüssigkeit in ein Becherglas geschüttet.

War in der Masse Silber enthalten, so findet sich dieses in metallischem Zustand entweder in Form von Kügelchen an der Wand des Tiegels oder als feiner grauer Bodensatz im Becherglas. Die Kügelchen oder der Bodensatz werden in Salpetersäure gelöst, wobei sich rothe Dämpfe von salpetriger Säure entwickeln; die salpetersaure Lösung wird zur Verjagung der überschüssigen Säure eingedampft, der Rückstand (salpetersaures Silber) in Wasser gelöst und mit Salzsäure und Ammoniak auf Silber geprüft. (S. allg. Theil.)

In die Lösung der Schmelze leitet man längere Zeit Kohlensäuregas. — Der Niederschlag enthält Blei oder Barium. Er wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure geprüft. Bei Gegenwart von Blei erzeugt Schwefelwasserstoff einen schwarzen, bei Gegenwart von Barium gar keinen Niederschlag. Schwefelsäure fällt beide Körper weiss, doch entsteht der Niederschlag von Blei langsam und ist krystallinisch, während Barium gleich milchweiss, voluminös und amorph fällt.

Wenn Salpetersäure etwas ungelöst lässt, so kann es noch aus schwefelsaurem Barium bestehen. Ueber die Untersuchung dieses Rückstandes siehe im allg. Theil.

stoff eingeleitet. Entsteht abermals ein Niederschlag, so wird durch das nämliche Filter, welches den ersten Niederschlag enthält, filtrirt und der Rückstand gewaschen. Dieser Rückstand enthält die Metalle der Kupfer- und Arsengruppe, das Filtrat, **B**, enthält die Metalle der Eisengruppe, eventuell Barium, und wird zur Untersuchung aufbewahrt.

Wir berücksichtigen natürlich nur giftige Körper und haben uns daher um die Gruppe der Alkalien nicht zu kümmern. Es kommen allerdings häufig Vergiftungen mit Laugen vor, doch geschehen diese, sowie auch Vergiftungen mit Säuern, entweder in selbstmörderischer Absicht oder durch Irrthum, da die hervorstechenden Eigenschaften dieser Gifte sie für heimliche Mordanschläge unbrauchbar machen. Sollten trotzdem solche Fälle vorkommen, was z. B. bei an Kindern verübten Morden möglich wäre, so würden die pathologisch anatomischen Erscheinungen meist viel sichereren Aufschluss geben, als die chemische Untersuchung, da es sich gewöhnlich um Körper handelt, die in nicht unbeträchtlicher Menge schon im normalen Organismus vorkommen.

Der Schwefelwasserstoffniederschlag wird am Filter mit Schwefelammonium mehrere Male übergossen, ausgesüsst; die Schwefelammoniumlösung **C** enthält die Körper der Arsengruppe, der Rückstand **D** die Körper der Kupfergruppe.

Bevor wir weiter gehen, soll noch bemerkt werden, dass zwei Körper und zwar Blei und Barium an zwei Orten, nämlich das Blei bei **A** und **D**, Barium bei **A** und **B** vorkommen können.

Untersuchung des Rückstandes A aut Blei, Silber und Barium.

In diesem Rückstande sind Blei und Barium als schwefelsaure Salze, Silber als Chlorsilber enthalten. — Es ist begreiflich, dass die genannten schwefelsauren Verbindungen nur nach Massgabe der in der organischen Masse vorhandenen Schwefelsäure und Schwefelmenge sich bilden konnten, dass also ein anderer Theil wohl in Form einer löslichen Verbindung anderen Orts gefunden werden kann.

in einen kleinen Tiegel, reibt das Schälchen mit etwas kohlensaurem Natron aus, bringt dieses gleichfalls in den Tiegel, erhitzt anfangs vorsichtig, später stärker, so lange bis die ganze Masse zu einer farblosen Flüssigkeit geworden, also keine organische Substanz mehr vorhanden ist. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgeweicht und die klare oder trübe Lösung entweder mit etwas doppelt kohlensaurem Natron versetzt, oder es wird Kohlensäure eingeleitet. Von dem etwa ungelösten Theil wird durch ein kleines schwedisches Filter abfiltrirt, und der Rückstand gewaschen. Das Filtrat a. enthält das Arsen als arsensaures Natron, der Rückstand b. Antimon als antimonsaures Natron und Zinn als Zinnoxyd.

Durch das eben beschriebene Verfahren wird Antimon von Arsen quantitativ abgeschieden, da ersteres in antimonsaures Natron verwandelt in Wasser unlöslich wird, während letzteres in Form von arsensaurem Natron in's Filtrat übergeht. Eine Verwechslung von Antimon mit Arsen wird auf diese Weise unmöglich gemacht.

Nachweis und Bestimmung des Arsens im Filtrate a.

Die Flüssigkeit wird mit concentrirter, wässriger, schwefliger Säure [1]) längere Zeit erhitzt (um Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren, weil letztere bei der nachherigen Behandlung mit Schwefelwasserstoff leichter in Schwefelarsen überführt wird als die Arsensäure), hierauf die überschüssige schweflige Säure am Wasserbade vollständig verjagt und in die wässrige Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es fällt nun Arsentrisulfid aus. Dieses wird auf einem kleinen, schwedischen Filter gesammelt, gewaschen,

[1]) Bereitung der schwefligen Säure. Concentrirte Schwefelsäure wird in einem Kolben (mit Gasentwicklungsrohr) mit Holzkohle erwärmt und das sich entwickelnde schwefligsaure Gas in Wasser geleitet.

Untersuchung des Filtrates B auf Zink, Chromsäure und Barium.

Die Untersuchung dieses Filtrates unterscheidet sich nicht von dem Gange, wie er im allgemeinen Theil für die Eisengruppe und die Gruppe der alkalischen Erden angegeben wurde, nur ist zu beachten, dass die Fällung des Chroms mit Ammoniak und Schwefelammonium durch die Gegenwart von organischen Substanzen verhindert werden könnte, das Chrom wäre in einem solchen Falle in der vom Schwefelammonium-Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit enthalten. Dieselbe wird zu diesem Nachweis zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpeter geschmolzen und in der in Wasser gelösten Schmelze, welche das Chrom nun als chromsaures Kali enthält, mit Hilfe der gewöhnlichen Reactionen die Chromsäure nachgewiesen.

Untersuchung der Schwefelammoniumlösung C auf Arsen, Antimon und Zinn.

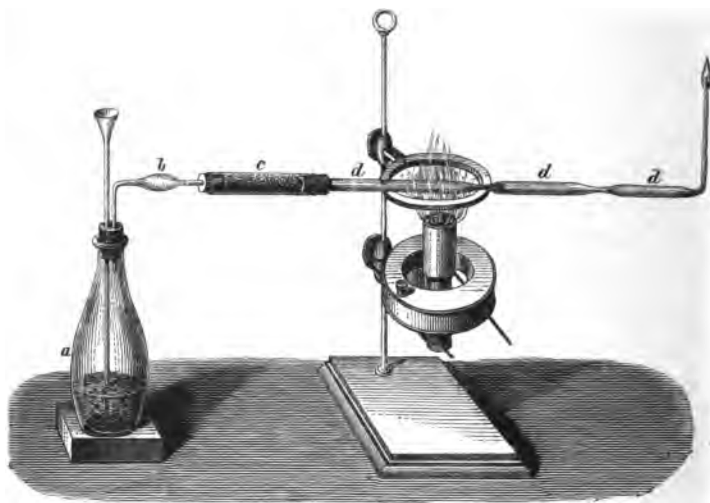
Die Schwefelammoniumlösung enthält gewöhnlich noch organische Substanzen, die aus der salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und durch Schwefelammonium wieder gelöst wurden; diese müssen, bevor man zur Untersuchung auf Arsen, Antimon und Zinn schreitet, zerstört werden. Diess wird erreicht durch folgendes Verfahren:

Die Lösung wird in einem Porcellanschälchen am Wasserbade eingedampft, der bräunlich gefärbte Rückstand mit concentrirter Salpetersäure befeuchtet und wieder eingedampft und diese Manipulation so oft wiederholt, bis der Rückstand hellgelb geworden ist. Dieser Rückstand wird nun mit etwas Natronlauge befeuchtet und mit gepulvertem kohlensaurem Natron und gleichfalls fein zerriebenem Natronsalpeter innig verrieben. Die Mischung bringt man dann

hinzu und erhitzt, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entweichen. Die nun restirende salpetersäurefreie Lösung wird behufs Reduction der Arsensäure zu metallischem Arsen, in den Marsh'schen Apparat gebracht, den man folgendermassen zusammensetzt:

Das mit einigen Stückchen arsenfreiem Zink beschickte Kölbchen a (Fig. 16) welches vermittelst eines doppelt

Fig. 16.



durchbohrten Korkes mit einem Trichter- und einem Gasleitungsrohr b versehen ist, wird mit dem, zum Trocknen des Gases bestimmten Chlorcalciumrohr c verbunden. An dieses schliesst sich ein aus strengflüssigem Glase verfertigtes Rohr d. Das Glasrohr soll etwa 1 Cm. im Durchmesser haben und wird an zwei Stellen durch Ausziehen verengt. Das rechtwinklig gebogene Ende der Röhre läuft in eine Spitze mit kleiner Oeffnung aus. Die verschiedenen Stellen der Glasröhre müssen zweckmässig unterstützt werden, um

dann in Ammoniak gelöst, die ammoniakalische Flüssigkeit in einem früher gewogenen Schälchen zur Trockne verdampft und im Schälchen gewogen, und aus der Menge des gefundenen Arsentrisulfids die Menge der demselben entsprechenden arsenigen Säure berechnet.

Nehmen wir z. B. an wir hätten das Gewicht des Niederschlags + Schälchen = 10.2 Grm., das Gewicht des Schälchens allein = 10.0 Grm. gefunden. Ziehen wir letzteres von ersterem ab, so finden wir das Gewicht des Schwefelarsens = 0.2 Grm. Da aber 100 Arsentrisulfid 80.5 arseniger Säure entsprechen, so ergiebt sich die Menge der gefundenen arsenigen Säure aus folgender Proportion:

$$100 : 80.5 = 0.2 : x$$
$$x = 0.161 \text{ Grm. arsenige Säure.}$$

Wiewohl nun durch die bisher beschriebenen Operationen alle Körper vom Arsen getrennt worden, dieses also ganz allein zurückblieb und eine Täuschung bei genauer Arbeit nicht gut möglich ist, begnügt man sich doch nicht damit, das Arsen als Schwefelverbindung dargestellt und gewogen zu haben, sondern trachtet die Verbindung in metallisches Arsen überzuführen, als der am meisten charakteristischen und für den Richter überzeugendsten Form. Diess geschieht auf folgende Weise:

Der im Porcellanschälchen gewogene Schwefelniederschlag wird in demselben Schälchen mit rauchender Salpetersäure versetzt und abgedampft. Diess wiederholt man so oft, bis alles Schwefelarsen in Arsensäure und Schwefelsäure verwandelt ist. Nun entfernt man alle Salpetersäure, indem man den Rückstand mit destillirtem Wasser versetzt, die Lösung erhitzt und verdampft [1]). Man fügt so oft Wasser

[1]) Salpetersäure enthaltende Flüssigkeiten dürfen nicht in den Marsh'schen Apparat gebracht werden, da dieselben die Reduction der arsenigen- oder Arsensäure verhindern würden.

zeigt; diess geschieht am besten so, dass man unter die zu beobachtende Stelle der Röhre ein weisses Porcellantellerchen hält.

Es ist diese Vorsicht auch dann anzuempfehlen, wenn man sich durch Vorversuche von der Reinheit der Reagentien überzeugt hat, da es nicht unmöglich ist, dass dieselben mittlerweile zufällig wieder verunreinigt worden wären.

Hat man sich nun von der Reinheit der Reagentien überzeugt (im entgegengesetzten Falle müssten natürlich andere Reagentien verwendet werden), so bringt man die auf Arsen zu prüfende, wie früher angegeben von Salpetersäure befreite Flüssigkeit portionenweise durch das Trichterrohr in den Marsh'schen Apparat. Man darf nie die ganze Flüssigkeit auf einmal eingiessen, weil die Gasentwicklung so stürmisch werden könnte, dass Arsenwasserstoff unzersetzt entweicht.

Man wartet mit dem Zugiessen von neuen Portionen, bis man merkt, dass der anfangs entstandene Arsenspiegel vor der erhitzten Stelle nicht mehr stärker wird. Hat man schon mit den ersten Portionen einen genügend starken Spiegel erhalten, so erhitzt man das Rohr hinter der zweiten verengten Stelle, um einen zweiten Spiegel zu erhalten. Der eine Spiegel wird dem Gutachten beigegeben, der andere dient dazu, noch einige charakteristische Reactionen des Arsens zu versuchen.

Hat man nun auch einen zweiten, genügend starken Spiegel dargestellt, so entfernt man den Brenner, lässt also das Gas unzersetzt durch die Röhre passiren, und hält in die kleine Flamme eine kalte weisse Porcellanplatte oder Schale. Es werden sich schwarze, glänzende Flecke zeigen [1].

---

[1]) Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass man die Flamme nicht zu lange auf ein und dieselbe Stelle des Porcellanschälchens wirken

das Abbiegen derselben während des Erhitzens zu vermeiden. Derjenige Theil, welcher erhitzt wird (er befindet sich immer hinter der verengten Stelle), wird am besten durch den Ring eines eisernen Stativs, das rechtwinklig gebogene Ende mittelst eines Postaments oder einer Klemme unterstützt, resp. festgehalten.

In das Kölbchen a bringt man nun durch die Trichterröhre etwas Wasser und verdünnte Schwefelsäure, worauf bei reinem Zink eine langsame Gasentwicklung beginnt [1].

Ist die Gasentwicklung gleich von vorne herein eine stürmische, so sind die Reagentien nicht rein, möglicherweise sogar arsenhaltig.

Um alle Luft aus dem Apparate durch den sich entwickelnden Wasserstoff zu vertreiben, und die Gefahr einer Explosion, beim nachherigen Erhitzen, zu vermeiden, lässt man die Gasentwicklung etwa eine Viertelstunde von Statten gehen, bevor man zum Erhitzen der Röhre schreitet. Sollte die Entwicklung eine gar zu langsame sein, so kann man sie dadurch beschleunigen, dass man in die Trichterröhre einen Tropfen Platinchloridlösung fallen lässt.

Nach dem Verstreichen der angegebenen Frist zündet man das entweichende Gas an und sorgt dafür, dass das Flämmchen während der ganzen Versuchsdauer brenne; man verschafft sich dadurch einen Maassstab für die Stärke der Gasentwicklung.

Man erhitzt hierauf das auf dem eisernen Ring ruhende Stück des Glasrohrs hinter der verengten Stelle mittelst eines breitspaltigen Brenners durch 1/4 oder 1/2 Stunde und beobachtet von Zeit zu Zeit, ob sich vor der erhitzten Stelle kein grauer oder bräunlicher Anflug

[1]) Man überzeugt sich vom Schliessen des Apparates, indem man die kleine Oeffnung am rechtwinkelig gebogenen Theil des Glasrohres mit dem Finger verschliesst. Die Flüssigkeit muss im Trichterrohr steigen.

Es versteht sich von selbst, dass man diese Reaction nur dann vornimmt, wenn man genügend starke Spiegel erhalten hat. Auch die Flecken auf kaltem Porcellan versucht man nur dann zu erzeugen, wenn die Menge des vorhandenen Arsens hiezu augenscheinlich genügt.

Die erhaltenen Spiegel und Flecken werden nun auf folgende Weise behandelt:

Es wurde schon erwähnt, dass, wenn man zwei Spiegel erhalten hat, einer derselben dem Gutachten beigegeben werden muss. Man schmilzt das Stück des Glasrohres, welches ihn enthält, an beiden Enden zu, und legt es in eine kleine Schachtel.

Den zweiten Spiegel verwendet man zu Versuchen. Er wird zu diesem Zwecke mit einer feinen Feile in mehrere Stücke zerschnitten.

Ein Stück wird in eine Lösung von chlorfreiem unterchlorigsaurem Natron [1]) getaucht, oder auch mit einem Tropfen dieser Lösung betupft. Besteht der Spiegel aus Arsen, so muss er bei dieser Behandlung augenblicklich verschwinden. Antimonspiegel lösen sich in unterchlorigsaurem Natron nicht.

Ein anderes Stück des Arsenspiegels wird über einer sehr kleinen Flamme erhitzt. Die Flamme färbt sich durch das sich verflüchtigende Arsen bläulich-weiss und man bemerkt den für Arsen charakteristischen Knoblauchgeruch, wenn man das erhitzte Stück schnell zur Nase führt.

Einen Theil des Spiegels kann man in ein oder zwei Tropfen verdünnten Schwefelammoniums lösen und diese Lösung dann in einem kleinen Porcellanschälchen eintrocknen lassen; es bleibt ein gelber in Salzsäure unlöslicher Rückstand.

---

[1]) Bereitet durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von kohlensaurem Natron.

Das Princip des ganzen, bisher geschilderten Verfahrens ist klar. Durch das Zusammenbringen von Zink und Schwefelsäure wird Wasserstoffgas entwickelt. Wird nun in die Flüssigkeit, welche Wasserstoff in statu nascendi enthält, arsenige- oder Arsensäure gebracht, so findet ein Reductionsprocess statt. Der Sauerstoff der genannten Säuren verbindet sich mit dem entstehenden Wasserstoff zu Wasser, und das Arsen zu Arsenwasserstoffgas. Dieses letztere streicht nun durch die Röhre, wird an der erhitzten Stelle zersetzt in Wasserstoff und metallisches Arsen, welch letzteres sich als glänzender Metallspiegel, oder bei geringer Menge, als grauer oder brauner Anflug, an den kälteren Theil der Röhre niederschlägt. Wird die Röhre in ihrer Continuität nicht mehr erhitzt, so strömt das Gas unzersetzt bis zur Oeffnung der Röhre, wird aber durch die Hitze der Flamme nun hier zersetzt, und metallisches Arsen lagert sich auf eine, in die Flamme gehaltene kalte Porcellanschale ab.

Wird die Röhre in ihrer Continuität nicht erhitzt, so beobachtet man eine eigenthümliche, fahle, bläulich-weisse Färbung der Flamme; sie ist sehr charakteristisch und rührt von dem sich verflüchtigenden Arsen her.

Hat man Spiegel und Flecken in genügender Anzahl erhalten, so bläst man das Flämmchen aus und lässt den Rest von Arsenwasserstoffgas in eine, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuerte, verdünnte Silberlösung treten, indem man die Röhre d dreht, so dass der rechtwinklig gebogene Theil nach abwärts gekehrt, in ein kleines, die Silberlösung enthaltendes Bechergläschen getaucht werden kann. Das salpetersaure Silber wird beim Durchpassiren des Gases zersetzt, der Arsenwasserstoff wird auf Kosten der Salpetersäure zu arseniger Säure und Wasser oxydirt und Silber scheidet sich metallisch aus.

Diese Flüssigkeit wird vom abgeschiedenen Silber abfiltrirt und das Filtrat äusserst vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt. Ein gelber Niederschlag (arsenigsaures Silber) ist charakteristisch für arsenige Säure.

---

lassen soll, da sich durch Erhitzen desselben leicht wieder ein Theil des Arsens verflüchtigen könnte.

Es versteht sich von selbst, dass man diese Reaction nur dann vornimmt, wenn man genügend starke Spiegel erhalten hat. Auch die Flecken auf kaltem Porcellan versucht man nur dann zu erzeugen, wenn die Menge des vorhandenen Arsens hiezu augenscheinlich genügt.

Die erhaltenen Spiegel und Flecken werden nun auf folgende Weise behandelt:

Es wurde schon erwähnt, dass, wenn man zwei Spiegel erhalten hat, einer derselben dem Gutachten beigegeben werden muss. Man schmilzt das Stück des Glasrohres, welches ihn enthält, an beiden Enden zu, und legt es in eine kleine Schachtel.

Den zweiten Spiegel verwendet man zu Versuchen. Er wird zu diesem Zwecke mit einer feinen Feile in mehrere Stücke zerschnitten.

Ein Stück wird in eine Lösung von chlorfreiem unterchlorigsaurem Natron [1]) getaucht, oder auch mit einem Tropfen dieser Lösung betupft. Besteht der Spiegel aus Arsen, so muss er bei dieser Behandlung augenblicklich verschwinden. Antimonspiegel lösen sich in unterchlorigsaurem Natron nicht.

Ein anderes Stück des Arsenspiegels wird über einer sehr kleinen Flamme erhitzt. Die Flamme färbt sich durch das sich verflüchtigende Arsen bläulich-weiss und man bemerkt den für Arsen charakteristischen Knoblauchgeruch, wenn man das erhitzte Stück schnell zur Nase führt.

Einen Theil des Spiegels kann man in ein oder zwei Tropfen verdünnten Schwefelammoniums lösen und diese Lösung dann in einem kleinen Porcellanschälchen eintrocknen lassen; es bleibt ein gelber in Salzsäure unlöslicher Rückstand.

---

[1]) Bereitet durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von kohlensaurem Natron.

Betupft man einen Arsenflecken mit concentrirter Salpetersäure, neutralisirt man dann äusserst vorsichtig mit einer Spur Ammoniak und fügt zu dieser Lösung einen Tropfen salpetersaures Silber, so entsteht der charakteristische gelbe Niederschlag von arsenigsaurem Silber.

Auf die im Vorstehendem angegebene Weise werden auch die Arsenflecken geprüft, welche auf Porcellan erzeugt wurden.

Die quantitative Bestimmung des Arsens als Schwefelarsen muss manchmal bei zu geringen Mengen des vorgefundenen Giftes unterbleiben.

In einem solchen Falle wird das Filtrat **a** mit Schwefelsäure versetzt und so lange erhitzt, bis alle Salpetersäure (herrührend vom Schmelzen mit Salpeter) vertrieben ist. Man erkennt diesen Punkt an dem Auftreten von dichten weissen Schwefelsäuredämpfen. Diese Flüssigkeit wird nun nach dem Erkalten auf die früher angegebene Weise, im Marsh'schen Apparat geprüft.

Um aber doch wenigstens annähernd etwas über die Menge des gefundenen Arsens aussagen zu können, bereitet man sich Arsenspiegel aus gewogenen Mengen arseniger Säure und zwar aus 1, $^1/_2$, $^1/_{10}$, $^1/_{100}$ Milligramm arseniger Säure. Durch Vergleichen der aus dem Corpus delicti gewonnenen Spiegel mit diesen, aus gewogenen Mengen Arsenik erhaltenen, gelangt man zu einer approximativen Bestimmung des vorgefundenen Arseniks.

Bei der Darstellung der Spiegel ist darauf zu achten, dass die Versuche im Marsh'schen Apparat immer gleich lange fortgesetzt werden. Es ist unstatthaft, den einen etwa nach einer Viertelstunde, den anderen aber erst nach einer Stunde zu unterbrechen.

Nachweis und Bestimmung des Antimon und Zinn im Rückstande b.

Der sorgfältig ausgewaschene und getrocknete Rückstand wird sammt dem Filter in einen Porcellantiegel gebracht und so lange erhitzt, bis alle Kohle verschwunden ist. Hierauf bringt man in den Tiegel ein Stückchen Cyankalium und erhitzt bis zum Glühen. Antimonsaures Natron und Zinnoxyd werden durch diese Operation zu metallischem Antimon und Zinn reducirt und die Schmelze färbt sich daher bei Gegenwart der genannten Metalle grau. Sie wird in Wasser gelöst. Die in demselben unlöslichen Metallflitter oder Körnchen werden gesammelt, mit Wasser abgespült, und können nach dem Trocknen direct gewogen werden.

Zur Entscheidung, ob die Körnchen oder Flitter aus Zinn oder Antimon bestehen, werden sie mit etwas Salzsäure erwärmt. Zinn löst sich sehr leicht, während Antimon ungelöst bleibt. Man prüft die entstandene Lösung von Zinnchlorür, indem man einen Tropfen derselben in eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid fallen lässt. Bei sehr geringen Mengen von Zinn entsteht eine, von Calomel herrührende, weisse Trübung, bei grösseren Mengen eine Ausscheidung von metallischem, grauem Quecksilber.

Eine Lösung von Zinnchlorür giebt mit Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag.

Fallen diese Reactionen negativ aus, so bestehen die Metallkörner oder Flitter aus Antimon. Man löst sie zur Ueberzeugung in Salzsäure unter Züsatz von etwas Salpetersäure. Einen Theil der entstandenen Lösung versetzt man mit etwas Wasser; es entsteht eine weisse Trübung oder Ausscheidung (basisches Antimonchlorid = Algarothpulver), die sich in Salzsäure wieder löst. Ein anderer Theil der

Lösung mit Schwefelwasserstoff versetzt, giebt den charakteristischen orangerothen Niederschlag von Antimonsulfid.

Untersuchung des Rückstandes D auf Kupfer, Quecksilber und Blei.

Der Rückstand wird mit dem Filter in eine Porcellanschale gebracht, mit Salzsäure übergossen und unter Zusatz von kleinen Mengen chlorsauren Kali's längere Zeit in der Wärme digerirt. (Vergl. das über die Zerstörung organischer Substanzen Gesagte im Eingang des Kapitels „Untersuchung auf metallische Gifte"). Man verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, dampft das Filtrat stark ein, um die überschüssige Säure zu verjagen und prüft nun weiter so auf Metalle der Kupfergruppe, wie das im allgemeinen Theil angegeben ist.

Nachtrag zu den Giften.

Solanin.

Solanin ist der giftige Bestandtheil der Kartoffelkeime. Er kommt auch in anderen Solanaceen vor, z. B. in den Früchten des Nachtschattens (Solanum nigrum L.) und in Solanum Dulcamara L.

Es ist nicht ausgemacht, ob Solanin ein Alkaloid ist, manche zählen es zu den Glucosiden, weil es mit Säuren behandelt als Spaltungsproduct Zucker liefert.

Der Nachweis geschieht auf folgende Weise:

Das Untersuchungsobject wird mit Wasser, und falls es nicht schon von vorneherein sauer reagirt, unter Zusatz von etwas Salzsäure (gerade bis zur deutlich saueren

Reaction!) in der Kälte kurze Zeit macerirt. (Erwärmen und längere Maceration muss vermieden werden.) Der wässrige Auszug wird mit Magnesia neutralisirt und bis auf ein kleines Volum eingedampft, und nach dem Erkalten filtrirt. Der Rückstand am Filter wird mit Alkohol oder Amylalkohol ausgekocht und kochend heiss filtrirt. Waren irgend grössere Mengen von Solanin vorhanden, so gelatinirt das Filtrat nach dem Erkalten. Der Auszug mit Amylalkohol soll so stark gelatiniren, dass bei einem Verhältniss von 1 : 2000 das Gefäss mit der Gelatine, ohne Gefahr etwas zu verschütten, umgekehrt werden kann.

Das Gelatiniren bildet das characteristische Erkennungszeichen für Solanin.

Ist die alkoholische Lösung sehr verdünnt, so scheidet sich das Solanin beim Verdunsten manchmal in nadel- oder haarförmigen Krystallen ab.

Der Geschmack des Solanins ist bitter, etwas brennend.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen färbt es sich zunächst orangegelb, dann vorübergehend violett und schliesslich braun.

Mit concentrirter Salzsäure behandelt spaltet es sich in Solanidin und Zucker (s. oben). Letzteren kann man nachweisen, indem man die Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch macht, dann in einer Eprouvette mit einigen Tropfen Kupfervitriollösung versetzt und kocht. (Abscheidung von rothem Kupferoxydul durch Reduction.)

Carbolsäure (Phenylsäure).

Die Carbolsäure giebt sich durch ihren eigenthümlichen Geruch sehr leicht zu erkennen.

Hat man sie aus Gemengen abzuscheiden, so verdünnt man dieselben zunächst mit Wasser, colirt ab, bringt zur Flüssigkeit so viel Bittersalz, als dieselbe bei gelindem

Erwärmen zu lösen vermag, säuert mit etwas Schwefelsäure an, und destillirt dann $^1/_4$—$^1/_3$ der Flüssigkeit ab.

Im Destillate findet man die Carbolsäure bei irgend grösserer Menge derselben in Form von öligen Tropfen; oder aber man weist sie mit Eisenchlorid nach, welches in einer Lösung von Carbolsäure eine schöne, blauviolette Färbung hervorruft.

Mit einer hinreichenden Menge von Bromwasser versetzt, giebt eine wässrige Lösung von Carbolsäure einen weissen, flockigen Niederschlag (Tribromphenol).

II. Untersuchung auf Blut, Samen und Kindspech.

1. Blut.

1. Nachweis desselben in verdächtigen Flecken etc.

Es giebt nur eine einzige Frage, welche der Chemiker unter Umständen mit Sicherheit beantworten kann und zwar die: ob das gegebene Untersuchungsobject Blut sei oder nicht? Alle anderen Fragen, z. B. wie alt etwa der Blutfleck sein kann? ob das Blut Menschen- oder Thierblut, ferner ob es Menstrualblut sei? sind solche, die entweder gar nicht, oder nur mit äusserster Vorsicht beantwortet werden können.

Bevor wir auf die eigentliche Untersuchung eingehen, sei bemerkt, dass verdächtige Flecke, wenn sie sich auf Holz, Eisen etc. befinden, so gut als möglich abgeschabt werden. Aus Leinenzeug, Tuch u. s. w. empfiehlt es sich am besten, die Stellen, an denen sich die Flecken befinden, wenn irgend thunlich, auszuschneiden. Wenn die Menge des Untersuchungsobjectes nicht gar zu gering ist, soll immer nur die Hälfte desselben in Arbeit genommen werden. Zur mikroskopischen Untersuchung genügen die minimalsten Mengen.

Da kein einziges Reagens im Stande ist, die Gegenwart von Blut mit solcher Sicherheit zu beweisen wie das

Mikroskop, so hat man vor allem zu versuchen, ob man noch im Stande ist, unter dem Mikroskope die Blutkörperchen zu erkennen. Ist das Blut noch frisch und flüssig, so gelingt diess nicht nur mit der grössten Leichtigkeit, sondern man kann auch noch entscheiden, ob es von einem Säugethier, oder aber von einem Vogel, Fisch oder Amphibium herrührt, vorausgesetzt, dass es durch Zusatz gewisser Mittel, z. B. Wasser, noch keine Veränderung erlitten hat. Unter derselben Voraussetzung ist es aber auch noch möglich, die Blutkörperchen in älteren, eingetrockneten Blutflecken zu erkennen, wenn man sich zum Aufweichen solcher Flecke eigener Flüssigkeiten bedient, welche die Blutkörperchen nicht zerstören, die Form derselben nicht verändern. Zur Feststellung einer solchen geeigneten Flüssigkeit ist eine eigene Commission zusammengetreten, und empfiehlt eine Lösung bestehend aus 270 Grm. Wasser, 40 Grm. Chlornatrium und 30 Grm. Eiweiss. Auch reines, mit etwas Wasser verdünntes Glycerin oder eine Lösung von schwefelsaurem Natron werden empfohlen.

Statt eingehender Beschreibung der Blutkörperchen sei das Vergleichen des erhaltenen mikroskopischen Präparates [1]) mit Menschenblut und den übrigen früher genannten Blutarten, die man sich überall leicht verschaffen kann, empfohlen, und nur darauf wollen wir aufmerksam machen, dass die menschlichen Blutkörperchen und diejenigen der meisten Säugethiere (mit Ausnahme des Kameels und des Lama's, deren Blutkörperchen oval sind) runde, kernlose in der Mitte mit einer Delle versehene Scheiben, Fig. 17, diejenigen der übrigen Thierklassen ovale kernhaltige Gebilde sind.

---

[1]) Ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit wird auf einen Objectträger gebracht, mit einem Deckgläschen versehen und bei starker Vergrösserung beobachtet.

Geschrumpfte, mehr weniger veränderte Blutkörperchen sind stern- oder stechapfelförmig. Blutkörperchen aus entzündeten Provinzen legen sich oft geldrollenförmig aneinander s. Fig. 17.

Konnten bei der mikroskopischen Untersuchung keine Blutkörperchen entdeckt werden, oder will man sich, trotzdem dass solche nachgewiesen wurden, auch noch durch andere Reactionen von der Gegenwart von Blut überzeugen, so verfährt man auf folgende Weise:

Fig. 17.



Blutkörperchen vom Menschen.

Ist die Grösse und Menge der Blutflecken eine ziemlich ansehnliche, oder hat man flüssiges Blut zu untersuchen, so prüft man zunächst mit dem Spectralapparat [1]).

Zu diesem Zweck wird ein Theil der Flecken mit etwas kaltem Wasser aufgeweicht, resp. ein Theil des flüssigen Blutes mit etwas Wasser verdünnt, die rothe oder röthliche Lösung in ein kleines Fläschchen mit plan-parallelen Wänden gebracht und an den mittelst der vorhandenen Schraube ziemlich eng gestellten Spalt des Spectralapparates gestellt [2]). Als Lichtquelle benützt man entweder direktes Sonnenlicht oder eine Gas- oder Petroleumflamme. Man sieht nun, wenn die Blutlösung nicht zu concentrirt ist, in welchem Falle sie vorsichtig mit etwas Wasser verdünnt werden muss,

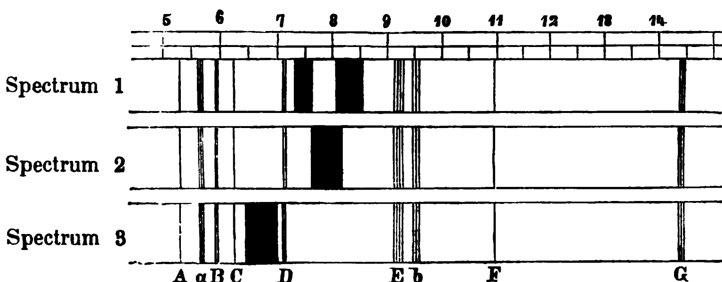
---

[1]) Es würde zu weit führen, hier die Einrichtung des Spectralapparates zu besprechen, die übrigens fast in jedem Lehrbuch der Chemie beschrieben ist.

[2]) Man thut gut daran, die Blutlösung im Fläschchen vorher zu schütteln, damit dieselbe aus der Luft Sauerstoff aufnehme, weil das Sauerstoff- (Oxy-) Hämoglobin das am meisten charakteristische Spectrum liefert.

eines der in Fig. 18 angegebenen Spectren. Spectrum 1 zeigt die zwei charakteristischen, dunkeln Absorbtionsstreifen des Oxyhämoglobins, zwischen den Frauenhoferischen Linien D und E. Es ist diess das Spectrum des sauerstoffhaltigen, noch unzersetzten Blutfarbstoffes. Bei grosser Verdünnung sieht man häufig nur einen Streifen. Man hilft sich in einem solchen Falle so, dass man dem Spalte des Spectralapparates die schmale und nicht die breite Seite des Fläschchens zukehrt, um die Flüssigkeitsschichte dicker zu machen. Versetzt man die Blutlösung,

Fig. 18.



welche im Spectrum die genannten zwei Streifen zeigt, mit einigen Tropfen Schwefelammonium, so verschwinden sie nach einigen Minuten und man erblickt Spectrum 2, es ist dasjenige von reducirtem Hämoglobin; ein breiter, dunkler, nicht scharf begrenzter Streifen zwischen D und E. Schüttelt man eine Lösung, welche reducirtes Hämoglobin enthält, in dem Fläschchen einige Zeit mit Luft (Absorbtion von Sauerstoff!), so erblickt man wieder die zwei Absorbtionsstreifen des Oxyhämoglobins.

Spectrum 3 zeigt zwischen C und D den Absorbtionsstreifen des Hämatins in alkalischer Lösung. Er wird also nur dann zur Beobachtung kommen, wenn die zu unter-

suchende Blutprobe schon zersetzt ist, also kein Hämoglobin, sondern nur mehr Hämatin enthält. Da die Lage dieses Absorbtionsstreifens verschieden ist, je nachdem das Hämatin sich in saurer oder alkalischer Lösung befindet, so hat man auf die Reaction der Flüssigkeit zu achten und kann sie nöthigenfalls mit etwas verd. Natronlauge alkalisch machen.

Es kann vorkommen, dass ein Blutfleck bei Digestion mit kaltem Wasser keinen Farbstoff mehr abgiebt. Auch in diesem Falle versucht man etwas Natronlauge zuzusetzen, um das Hämatin in Lösung zu bringen und beobachtet dann, ob der oben genannte Absorbtionsstreif Figur 18, Spectr. 3 auftritt.

Es ist dringend zu empfehlen, die Lage der beobachteten Absorbtionsstreifen, welche man mit Hilfe einer, in jedem besseren Spectroskope vorhandenen Scala leicht bestimmen und fixiren kann, mit der Lage derjenigen Streifen zu vergleichen, die man bei der Untersuchung selbst bereiteter Blutfarbstofflösungen erhält. Diese Controle ist darum nothwendig, weil es gewisse Farbstoffe (carminsaures Ammon, Purpurinschwefelsäure [ein Indigofarbstoff]) giebt, deren Absorbtionsstreifen sich nur durch ihre verschiedene Lage im Spectrum, von Oxyhämoglobin- resp. Hämatinstreifen unterscheiden.

Nach beendigter spectroscopischer Untersuchung geht man zu folgendem Verfahren über, welches bei geringer Menge des Untersuchungsobjectes, nach der mikroskopischen Untersuchung, gleich von vorne herein anzuwenden ist.

Ein Theil der ausgeschnittenen Blutflecke, der abgeschabten Späne etc. wird in einem Uhrglase mit einigen Tropfen kalten Wassers digerirt; glaubt man nun überzeugt sein zu können, allen Farbstoff in Lösung gebracht zu haben, so entfernt man die Verunreinigungen, Späne, Zeugfasern etc.,

indem man sie mit einem dünnen Glasstab gegen den Rand des Uhrglases hinaufschiebt und lässt dann die Lösung an einem staubfreien Orte, am besten unter der Luftpumpe, über Schwefelsäure eintrocknen. Nimmt das Wasser keinen Farbstoff auf, so ist entweder kein Blut oder nur mehr zersetztes (Hämatin) vorhanden. Ueber das Verfahren in diesem Falle s. weiter unten. Das Uhrglas mit dem eingetrockneten Blutfarbstoff bringt man, wenn man nicht schon früher spectroskopisch untersucht hat (s. oben) vor den Spalt des Spectralapparates und beobachtet die etwa auftretenden, schon früher p. 254 beschriebenen Absorbtionsstreifen.

Nach der Untersuchung im Spectrum, die auch bei Gegenwart von Blut ein negatives Resultat geben kann (wenn selbes schon zersetzt ist), versucht man die Häminkrystalle (salzsaures Hämatin) darzustellen. Zu diesem Zwecke bringt man auf den eingetrockneten Fleck im Uhrglase ein möglichst kleines Körnchen Kochsalz, giesst dann 8—20 Tropfen Eisessig darauf, reibt mit einem dünnen Glasstabe etwas zusammen, erwärmt nach eingetretener Lösung einmal vorsichtig über einer ganz kleinen Gas- oder Spiritusflamme und lässt dann die Lösung auf einem schwach erwärmten Wasserbade allmählig verdunsten. Hiebei bilden sich die gleich zu beschreibenden Krystalle.

Man kann die ganze Operation auch auf einem Objectträger ausführen, auf welchem sich ein eingetrockneter Blutfleck befindet und kann die Gruppirung der Krystalle in einem bestimmten Punkt dadurch fördern, dass man zwischen Objectträger und Deckglas einen ganz dünnen, feinen Zwirnfaden legt, an den sich dann die Krystalle ansetzen. Erscheinen die Krystalle auch nicht augenblicklich, so lasse man sich nicht abschrecken, sondern erwärme wieder und lasse wieder verdunsten u. s. w.

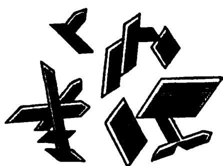
Die Häminkrystalle (Fig. 19) sind kleine, braune, rhombische Blättchen, die erst bei ziemlich starker (etwa

300facher) Vergrösserung sichtbar werden. Sie sind für Blut charakteristisch.

Hiemit wären aber auch die charakteristischen, die Gegenwart von Blut unzweifelhaft beweisenden Reactionen erschöpft. Die nun folgenden haben wohl im Zusammenhange mit den früheren einen gewissen Werth, doch können sie für sich allein die Gegenwart von Blut nicht unzweifelhaft erweisen, sondern höchstens wahrscheinlich machen.

Den trockenen Fleck am Uhrglas, gleichviel ob Krystalle gefunden worden oder nicht, oder das Untersuchungsobject, welches an Wasser gleich von vorne herein keinen Farbstoff abgegeben hatte (s. p. 256), übergiesst man mit etwas Wasser, 1—2 Tropfen Natronlauge und filtrirt durch ein ganz kleines Filterchen. Bei Gegenwart von Hämatin erhält man eine in dünnen Schichten grünliche, in dickeren Schichten rothe Flüssigkeit, die spectroskopisch untersucht, den Streifen zwischen C und D aufweist. Fig. 18, Spectr. 3.

Fig. 19.



Häminkrystalle.

Diese Flüssigkeit bringt man hernach in einen kleinen Porzellantigel, verdunstet sie am Wasserbade bis zur Trockne, glüht den Rückstand und löst ihn in einigen Tropfen reiner (eisenfreier) Salzsäure. Der Ueberschuss an Säure wird am Wasserbade vertrieben, der Rückstand in ein paar Tropfen Wasser gelöst und mit Ferrocyankalium auf Eisen geprüft. Der Nachweis von Eisen hat natürlich nur dann einen Werth, wenn das zu untersuchende Object nicht auf einem eisenhaltigen, oder gar eisernen Körper eingetrocknet war.

2. Menstrualblut.

Man ist nur dann im Stande Menstrualblut von einem anderen zu unterscheiden, wenn sich unter dem Mikroskope Epithelien aus den Geschlechtstheilen vorfinden. Man hat also gegebenen Falls auf diese Gebilde zu achten.

3. Blut bei Kohlenoxyd- oder Leuchtgasvergiftung.

Da die Giftigkeit des Leuchtgases vorzüglich auf dem Gehalte an Kohlenoxyd beruht, so werden die Erscheinungen, welche im Blute bei Vergiftungen mit diesen Gasen auftreten, unter Einem abgehandelt.

Das Blut mit Kohlenoxyd oder Leuchtgas Vergifteter ist hellroth [1]) und dünnflüssig; beim Durchleiten von Kohlensäure verschwindet die hellrothe Farbe nicht; im Spectralapparat zeigt es Streifen, welche fast genau den Oxyhämoglobinstreifen entsprechen (Figur 18, Spectr. 1.). Diese Streifen verschwinden jedoch nicht so schnell bei Zusatz von Schwefelammonium, wie diejenigen des Oxyhämoglobins, um das Reductionsspectrum (Fig. 18, Spectr. 2) erscheinen zu lassen, sondern erst nach einigen Tagen.

Mit dem doppelten Volum Natronlauge von 1.3 spec. Gew. versetzt giebt Kohlenoxydhaltiges Blut eine festgeronnene Masse, welche in dünner Schichte auf eine Porzellanplatte gestrichen zinnoberroth erscheint und auf Zusatz von Chlorcalciumlösung carminroth wird [2]). Gewöhnliches Blut liefert mit Natronlauge eine schwarze, schleimige, in dünnen Schichten grünbraun gefärbte Masse. Bei Zusatz von Chlorcalcium wird gewöhnliches oder blausäurehaltiges Blut schmutzigbraun.

---

[1]) Auch blausäurehaltiges Blut ist hellroth.

[2]) Auf Zusatz von Sublimat pfirsichrothe Färbung; bei gewöhnlichem Blut schmutzigroth.

2. Samen.

Es empfiehlt sich wie bei der Untersuchung der Blutflecken am besten, die Stellen, an denen sich angeblich Samenflecken befinden, wenn irgend möglich, auszuschneiden. Wäre diess nicht ausführbar, so muss der Fleck etwas befeuchtet und dann mit einem Scalpell abgeschabt werden. Eingetrocknete Samenflecken sind graulich- bis gelblichweiss, zeigen scharfe und dunkle Contouren und fühlen sich steif an.

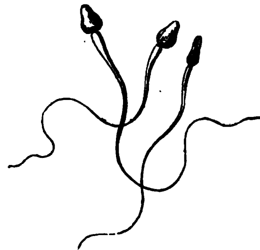
Sind die Flecken nicht gar zu alt, war nicht versucht worden sie auszureiben oder auszuwaschen, so können sie unter dem Mikroskope an ihren charakteristischen Formelementen — den Samenfäden — als Samenflecken erkannt werden, um so mehr, da jene der Fäulniss sehr lange widerstehen; gelingt es nicht, Samenfäden zu Gesichte zu bekommen, so kann man zwar angeben dass die Flecken von einer thierischen Substanz herrühren, es ist aber nicht gestattet, sie für Samenflecken zu erklären.

Um die Samenfäden nachzuweisen, zieht man die Flecken in einem Uhrglase oder Porzellanschälchen mit möglichst wenig Wasser aus (am besten ist es, man lässt das Zeug sich durch Capillarität imbibiren, indem man den Fleck nur ganz wenig, mit dem Rande, in Wasser taucht und drückt ihn dann mit einem Glasstabe auf einem Uhrglase aus) und bringt einen Tropfen auf den Objectträger unter das Mikroskop. Hat man Ursache anzunehmen, dass nur wenig Samenfäden vorhanden sein dürften, so gibt man die Flüssigkeit in ein kleines, unten spitz zulaufendes (Champagner-) Gläschen, oder in ein Glasröhrchen, welches an einem Ende zu einer Capillare ausgezogen und zugeschmolzen wurde und wartet 24 Stunden, bis sich die Samenfäden gesetzt haben. Zur mikroskopischen Untersuchung verwendet man nach dem Abgiessen natürlich den in der Spitze zurückbleiben-

den Tropfen. Sieht man hiebei die in Fig. 20 dargestellten Gebilde, die Samenfäden, mit dem ovalen, oder auch birnen- oder herzförmigen, vorne etwas abgestumpften Kopfe und dem gewundenen, in eine Spitze auslaufenden Schweife, der vom Kopfe durch eine Einschnürung scharf abgesetzt ist, so ist Samen nachgewiesen. Der Nachweis kann aber auch noch dann erbracht werden, wenn die Samenfäden nicht ganz erhalten, sondern nur Stücke von ihnen vorhanden sind.

Die eigenthümliche Bewegung der Samenfäden wird bei gerichtlichen Untersuchungen nur mehr selten beobachtet werden können, es wäre denn, dass der Same noch frisch ist, oder den weiblichen Genitalien entnommen wurde, in denen sich die Samenfäden länger unverändert erhalten sollen.

Fig. 20.



Samenfäden.

Die übrigen Formelemente des Samens, Körnchenzellen, Molecularkörner, Krystalle, Epithelialzellen, haben keine diagnostische Bedeutung.

Von vielen Seiten wird angegeben, dass eingetrocknete Samenflecken bei Behandlung mit warmem Wasser noch den eigenthümlichen Samengeruch erkennen lassen. Es wird daher von einer Seite empfohlen die Samenflecken geradezu in einer kleinen Retorte mit sehr wenig Wasser zu destilliren; das Destillat soll dann deutlich nach Samen riechen. Andererseits empfiehlt man, die Samenflecken in einem Uhrglase mit etwas Wasser mehrere Stunden zu digeriren, und die Flüssigkeit in einer Eprouvette zum Kochen zu erhitzen. Unmittelbar nach dem Aufhören des Kochens soll der Geruch am stärksten hervortreten.

Dass man sich bei der Untersuchung der Samenflecken

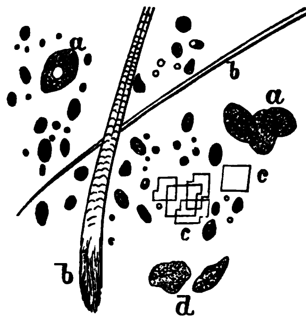
auf den Geruch allein nicht verlassen darf, versteht sich von selbst.

3. Kindspech (Meconium.)

Was die Vorbereitungen zur Untersuchung der Flecken anbelangt, so verweisen wir auf das bei Blut und Samen Gesagte.

Das Kindspech bildet eine braungrüne, harzähnliche, zähe Substanz (nur in den ersten Monaten des Fötallebens, vor Beginn der Gallensecretion ist es graulich), die auf Leinenzeug etc. eingetrocknet brüchig ist und da sie das

Fig. 21.



Gewebe nicht durchdringt, sondern sich nur auf einer Seite befindet, von demselben durch Biegen und Falten leicht entfernt werden kann.

Die Untersuchung ist der Hauptsache nach auch hier eine mikroscopische. Ein Partikelchen von der zu untersuchenden Substanz wird auf einem Objectträger unter Zusatz von etwas Wasser mit einem Glasstabe zerrieben, dann mit einem Deckglase versehen unter's Mikroscop gebracht.

Fig. 21 stellt ein solches Präparat vor. aa sind zellige Gebilde (vielleicht Schleimkörperchen). bb sind Woll-

haare — Lanugo — von der Wurzel und von der Spitze. Bei Zusatz von etwas verdünnter Natronlauge treten die in der Zeichnung ersichtlichen dachziegelförmigen Deckschuppen deutlich hervor. cc sind Cholesterinkrystalle, dd sind die kernlosen Epidermisschuppen. b, c und d sind Gebilde welche als charakteristisch für Meconium zu betrachten sind.

Die Wollhaare und Epidermiszellen stammen von der Hautschmiere (vernix caseosa) des Embryo, die derselbe mit dem Fruchtwasser verschluckt.

Die rein chemische Untersuchung des Meconiums, welche neben der mikroscopischen nur eine untergeordnete Bedeutung hat, gründet sich auf die Gegenwart von Gallenbestandtheilen und Cholesterin.

Die Gallenfarbstoffe kann man in dem wässrigen Auszug des Meconiums nachweisen, indem man denselben mit etwas concentrirter Salpetersäure und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es entsteht zuerst eine grüne Färbung, welche dann durch violett und roth in gelb übergeht. Gewöhnlich sind diese Farben bei der Untersuchung des Meconiums wegen verschiedener Verunreinigungen nicht schön.

Cholesterin und Gallensäuern werden auf folgende Art nachgewiesen:

Das Meconium wird zuerst mit Alkohol ausgezogen und dieser Auszug mit kohlensaurem Natron zur Trockne verdunstet. Der Rückstand mit Aether ausgezogen hinterlässt beim Verdunsten desselben die durch ihre Krystallform (rhombische Tafeln) durch ihr Verhalten gegen conc. Schwefelsäure und Chloroform und gegen verd. Schwefelsäure hinlänglich charakterisirten Cholesterinkrystalle. Mit conc. Schwefelsäure verrieben und dann mit Chloroform versetzt geben sie eine tiefblutroth bis violett gefärbte Lösung, die durch Violett, Blau und Grün an der Luft farblos wird.

Werden sie mit einem Gemisch von 1 Vol. Wasser und 5 Vol. Schwefelsäure gelinde erwärmt, so nehmen sie (unter dem Mikroskope) an den Rändern eine carminrothe Färbung an, die nach einiger Zeit in Violett übergeht.

Den mit Aether ausgezogenen Rückstand vom ersten Alkoholextrakt zieht man nun wieder mit Alkohol aus; derselbe nimmt die Gallensäure auf. Man weist die Gallensäuern durch folgende Reaction nach:

Man nimmt den Rückstand mit etwas Wasser auf, bringt die Lösung in eine Eprouvette, giebt ein wenig Rohrzucker und dann allmälig tropfenweise unter Umschütteln concentr. Schwefelsäure zu, indem man durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen, in kaltem Wasser, die Temperatur auf etwa 7° erhält. Es tritt, wenn die zunächst gefällte Gallensäure durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure wieder gelöst und noch weiter Schwefelsäure zugesetzt wird, eine zuerst kirschrothe dann prachtvoll purpurrothe Färbung der Flüssigkeit auf. Die Färbung wird allmälig dunkler und im Verlaufe mehrerer Tage blauroth.

Alphabetisches Register.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

M.

N.

T.

U.

V.

W.

Z.

. **Gruppe** —Mg

O_3, $BaCO_3$, Sr

hiezu HCl

aCl_2, $BaCl_2$, SrC

ur Trockne ve

ipfen und mit A

hol ausziehen:

Cl_2 | $CaCl_2$ Sr

Alkohol v

jagen mit W

ser verdün

und hiez

H_2SiFl

$BaSiFl_6$

